



**Carla Maria
Duarte Nunes**

**Oxo-organocomplexos suportados em materiais
mesoporosos. Preparação, Caracterização e
Actividade Catalítica**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química, realizada sob a orientação científica da Prof. Doutora Isabel Maria de Sousa Gonçalves, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Doutor Aníbal Manuel Oliveira Duarte
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Carlos José Rodrigues Crispim Romão
professor catedrático do Instituto de Tecnologia Química e Biológica

Doutor José Joaquim Cristino Teixeira Dias
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor João Carlos Celestino Rocha
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Doutora Isabel Maria de Sousa Gonçalves
professora auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutora André Duarte Lopes
professor auxiliar da Universidade do Algarve

Doutora Anabela Aguiar Valente
investigadora auxiliar do CICECO – Centro de Materiais Cerâmicos e Compósitos

agradecimentos

Em primeiro lugar desejo agradecer à Professora Isabel Maria de Sousa Gonçalves a proposta de realização deste trabalho, a orientação científica prestada no decurso do mesmo, assim como o seu apoio e amizade.

Em segundo lugar desejava agradecer ao Doutor Martyn Pillinger e à Doutora Anabela Valente, todas as suas sugestões de trabalho.

Agradeço ao CICECO - Centro de Materiais Cerâmicos e Compósitos, o acolhimento para a realização deste trabalho.

Agradeço ao Professor João Rcha todas as facilidades concedidas a realização deste trabalho.

Quero agradecer à Sandra e ao José toda a sua paciência, apoio e amizade que me transmitiram, e também à Doutora Paula Brandão e à Claudia Morais pela realização de alguns espectros de RMN de estado sólido.

O meu muito obrigado a todos os colegas do laboratório pelo apoio e amizade.

Agradeço a todos os técnicos e empregados do Departamento de Química, todas as amabilidades prestadas em especial à Doutora Rosário Soares, à Dr^a Celeste Azevedo, à Dr^a Paula Esculcas e ao Dr Hilário Tavares tudo o que me disponibilizaram para a realização do trabalho.

Agradeço aos meus pais todo o apoio moral, coragem que me deram, e nunca deixarem de acreditar que eu seria capaz de chegar ao fim.

Por fim agradeço ao Pedro, não por ser o menos importante, todos estes anos a colaborar comigo toda a sua paciência, apoio moral nos bons e nos maus momentos, e toda a confiança que me deu.

A candidata agradece à Universidade de Aveiro pela bolsa concedida à Fundação para a Ciência e Tecnologia e ao Fundo Social Europeu (BD/8141/2002) a bolsa concedida no âmbito do terceiro quadro comunitário de apoio.

Muito obrigado a todos

resumo

Este trabalho descreve essencialmente a síntese, caracterização e aplicações catalíticas de novos materiais mesoporosos. Começou-se por sintetizar os materiais MCM's hospedeiros, (MCM-41 e MCM-48) e em seguida funcionalizou-se a superfície interna com óxidos inorgânicos ou organometálicos, *via* reacção com grupos silanol pendent. Os métodos de fixação na superfície incluem ligações covalentes por impregnação de solvente, quelação *via* grupos espaçadores alcoxisililos e a dos complexos precursores com ligandos azotados fixados à superfície. Na maioria dos casos os complexos estudados são cataliticamente activos na oxidação de olefinas. Foram também estudados alguns complexos inorgânicos e organometálicos que permitiram a comparação entre os dois tipos de catalisadores em fase homogénea e fase heterogénea.

abstract

This work focused, essentially, on the synthesis, characterization and catalytic applications of new mesoporous materials. The MCM siliceous host materials, mainly MCM-41, but also MCM-48, were synthesised and further functionalised, by reaction of inorganic or organometallic oxides with pendant silanol groups of the host internal surface. Specifically, the immobilization methods included primary covalent grafting by volume impregnation, and chelation with spacer groups and nitrogen ligands. The main goal was to prepare active catalysts for the epoxidation of olefins, in particular cyclooctene. Some inorganic and organometallic oxo-complexes were also synthesised and used in homogeneous phase in order to compare the performances with the heterogenized catalysts.

Capítulo 1	1
Considerações gerais	3
1.1- Óxidos metálicos	4
<i>Oxocomplexos de Mo^{VI}</i>	6
<i>Oxocomplexos de Re^{VII}</i>	8
1.2- Materiais porosos	9
<i>Materiais M41S</i>	11
<i>MCM-41</i>	12
<i>MCM-48</i>	13
<i>MCM-50</i>	14
<i>Condições de síntese dos materiais mesoporosos do tipo M41S</i>	14
<i>Surfactantes</i>	15
<i>Mecanismo de formação dos materiais</i>	16
1.3- Aplicações dos materiais M41S	17
1.4- Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos	18
<i>Aplicações em catálise</i>	20
<i>Outras aplicações</i>	21
<i>Novos materiais híbridos</i>	22
1.5- Epílogo	24
1.6- Linhas orientadoras da dissertação	25
1.7- Caracterização dos materiais	26
1.8- Bibliografia	28
Capítulo 2	33
2.1- Introdução	35
2.2- Síntese e caracterização dos catalisadores	37
2.3- Epoxidação catalítica e estudos mecanísticos	39
2.4- Estudos cinéticos por UV/Vis da formação do catalisador MoLy(O₂R)	50
<i>Determinação das constantes de equilíbrio</i>	50
<i>Estudos cinéticos da formação do catalisador</i>	52
2.5- Conclusões	57
2.6- Bibliografia	58
Capítulo 3	61

3.1- Introdução	63
3.2- Síntese dos materiais	65
3.3- Caracterização dos materiais no estado sólido	66
<i>Difracção de raios-X de pós</i>	66
<i>Isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de azoto</i>	67
<i>Espectroscopia vibracional</i>	69
<i>Espectroscopia de RMN de ^{13}C e ^{29}Si</i>	70
<i>Estudos de EXAFS</i>	72
3.4- Epoxidação catalítica	80
3.5- Oxidação catalítica de álcoois	84
3.6- Conclusões	87
3.7- Bibliografia	90
Capítulo 4	91
4.1- Introdução	93
4.2- Síntese dos materiais	94
4.3- Caracterização dos materiais no estado sólido	97
<i>Difracção de raios-X de pós</i>	97
<i>Isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de azoto</i>	99
<i>Análise termogravimétrica</i>	101
<i>Espectroscopia vibracional</i>	101
<i>Espectroscopia de RMN de ^{13}C e ^{29}Si</i>	103
<i>Estudos de EXAFS</i>	109
4.4- Epoxidação catalítica	114
4.5- Conclusões	117
4.6- Bibliografia	118
Capítulo 5	121
5.1- Introdução	123
5.2- Síntese dos catalisadores	124
5.3- Caracterização dos materiais no estado sólido	126
<i>Difracção de raios-X de pós</i>	126
<i>Isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de azoto</i>	128
<i>Espectroscopia de RMN de ^{13}C e ^{29}Si</i>	130

5.4- Epoxidação catalítica	134
5.5- Conclusões	142
5.6- Bibliografia	143
Considerações finais	145
Capítulo 6	151
6.1- Técnicas de Caracterização	153
<i>Análises Químicas elementares</i>	153
<i>Difracção de Raios-X</i>	153
<i>Isotérmicas de Equilíbrio de Adsorção e Dessorção dos Materiais</i>	154
<i>Determinação da área específica de um material</i>	155
<i>Determinação do volume total de poros de um material</i>	156
<i>Ensaio Catalítico</i>	156
<i>Estudos Cinéticos de formação do catalisador</i>	158
<i>Análise Termogravimétrica</i>	158
<i>Espectroscopia de Infravermelho e Raman</i>	158
<i>Espectroscopia de RMN de Líquidos</i>	159
<i>Espectroscopia de RMN de Estado Sólido</i>	159
<i>EXAFS</i>	159
6.2- Técnicas Experimentais	160
6.3- Síntese e Caracterização dos Complexos e Materiais	161
<i>Preparação dos complexos tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$</i>	161
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-dimetil-2,2'}\text{-bipiridina})$ (1)	161
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4\text{-hexil-4'}\text{-metil-2,2'}\text{-bipiridina})$ (2)	161
<i>Preparação dos complexos tipo $\text{MoO}_2\text{Br}_2\text{L}_2$</i>	162
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dimetil-2,2'}\text{-bipiridina})$ (3)	162
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(4\text{-hexil-4'}\text{-metil-2,2'}\text{-bipiridina})$ (4)	162
<i>Preparação dos complexos tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) marcados com ^{17}O</i>	162
$\text{Mo}^{17}\text{O}_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-dimetil-2,2'}\text{-bipiridina})$ (1')	162
$\text{Mo}^{17}\text{O}_2\text{Cl}_2(4\text{-hexil-4'}\text{-metil-2,2'}\text{-bipiridina})$ (2')	162
$\text{Mo}^{17}\text{O}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dimetil-2,2'}\text{-bipiridina})$ (3')	162
$\text{Mo}^{17}\text{O}_2\text{Br}_2(4\text{-hexil-4'}\text{-metil-2,2'}\text{-bipiridina})$ (4')	163
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{N,N-}p\text{-tolol-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno})$ (5)	163

MoO₂(CH₃)₂(N,N-<i>p</i>-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno) (6)	163
MCM-41 (7)	164
<i>Preparação dos materiais tipo MCM-41-X (X= Cl, Br)</i>	164
MCM-41-Cl (8)	164
MCM-41-Br (9)	164
<i>Preparação dos materiais MCM-41-X-NEt₃ (X= Cl, Br)</i>	165
MCM-41-Cl-NEt₃ (10)	165
MCM-41-Br-NEt₃ (11)	165
ReO₃(CH₃)(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) (12)	165
4-(<i>n</i>-butil)-4'-metil-2,2'-bipiridina (14)	165
ReO₃(CH₃)(4-(<i>n</i>-butil)-4'-metil-2,2'-bipiridina) (15)	166
MCM-41-R (16)	167
MCM-41-R-Bipy (17)	167
MCM-41-R-Bipy-Mo (18)	167
MCM-41-R-Bipy-Re (19)	168
MCM-48 (20)	168
Ph-DAB-(CH₂)₃Si(OEt)₃ (21)	169
Ph-DAB-(CH₂)₃Si(OMe)₃ (22)	169
Ph-DAB-(CH₂)₂CH₃ (23)	170
<i>Preparação dos complexos do tipo MoO₂Cl₂L</i>	170
MoO₂Cl₂[Ph-DAB-(CH₂)₃Si(OEt)₃] (24)	170
MoO₂Cl₂[Ph-DAB-(CH₂)₃Si(OMe)₃] (25)	170
MoO₂Cl₂[Ph-DAB-(CH₂)₂CH₃] (26)	171
<i>Preparação dos Materiais</i>	171
MCM-41-Mo (27)	171
MCM-41-L-Me₃SiCl (28)	171
MCM-41-L-Me₃SiCl-Mo (29)	172
MCM-48-L-Me₃SiCl (30)	172
MCM-48-L-Me₃SiCl-Mo (31)	172
MCM-48-Mo (32)	173
6.4- Bibliografia	173

Esta dissertação permitiu a realização das seguintes publicações:

- A. Al-Ajlouni, A. A. Valente, C. D. Nunes, I. S. Gonçalves, A. M. Santos, L. F. Veiros, M. J. Calhorda, M. Pillinger, C. C. Romão, F. E. Kühn, *Kinetics and density functional mechanistic study of olefin epoxidation with $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}$ -type catalyst precursors (L = Bidentate Lewis Base) in the presence of tert-butyl hydroperoxide*, *J. Am. Chem. Soc.*, submetido.
- A. A. Valente, J. Moreira, A. D. Lopes, M. Pillinger, C. D. Nunes, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, *Dichloro and dimethyl dioxomolybdenum(VI) complexes as epoxidation catalysts: Synthesis and kinetics studies*, *New J. Chem.*, no prelo.
- C. D. Nunes, M. Pillinger, A. A. Valente, A. D. Lopes, I. S. Gonçalves, *Preparation and catalytic properties of a new dioxomolybdenum(VI) complex covalently anchored to mesoporous MCM-48*, *Inor. Chem. Comm.*, 2003, **6**, 1228.
- C. D. Nunes, M. Pillinger, A. A. Valente, J. Rocha, A. D. Lopes, I. S. Gonçalves, *Dioxomolybdenum(VI) modified mesoporous MCM-41 and MCM-48 materials for the catalytic epoxidation of olefins*, *Eur. J. Inor. Chem.*, 2003, 3870.
- C. D. Nunes, Anabela A. Valente, Martyn Pillinger, João Rocha, Isabel S. Gonçalves, *Molecular structure-activity relationships for the oxidation of organic compounds using mesoporous silica catalysts derivatised with bis(halogeno)dioxomolybdenum(VI) complexes*, *Chem.-Eur. J.*, 2003, **9**, 4380.
- C. D. Nunes, A. A. Valente, M. Pillinger, A. C. Fernandes, C. C. Romão, J. Rocha, I. S. Gonçalves, *MCM-41 functionalized with bipyridyl groups and its use as a support for oxomolybdenum(VI) catalyst*, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12** (6), 1735.
- C. D. Nunes, M. Pillinger, A. A. Valente, I. S. Gonçalves, J. Rocha, P. Ferreira, F. Kühn, *Synthesis and characterization of methyltrioxorhenium(VII) immobilized in bipyridyl-functionalized mesoporous silica*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, 1100.

Glossário

acac – acetiacetonato

Bipy – bipyridina

Bpym – bipyrimidina

CP/MAS – Polarização cruzada com rotação segundo um ângulo mágico

DAB – diazobutadieno

DRX – Difractograma de raios-X

EXAFS – Extended X-ray absorption spectroscopy

FTIR – Fourier transform infrared spectroscopy

GC – cromatógrafo em fase gasosa

MAS – Rotação segundo um ângulo mágico

MCM – Mobil Crystalline Materials

Me – metilo

MHz – mega-hertz

NcMe – acetonitrilo

Ph – fenilo

ppm – partes por milhão

PSD – curva de distribuição de diâmetro de poros

py – anel piridílico

RMN ^1H – Ressonância magnética nuclear de próton

RMN ^{13}C – Ressonância magnética nuclear de carbono 13

RMN ^{17}O – Ressonância magnética nuclear de oxigênio 17

RMN ^{29}Si – Ressonância magnética nuclear de silício 29

RMN ^{95}Mo – Ressonância magnética nuclear de molibdênio 95

S_{BET} – Área superficial de acordo com a equação BET

t.a. – Temperatura ambiente

TBHP – *tert*-butil-hidropéroxido

t-BuOH – *tert*-butanol

THF – tetrahidrofurano

TOF – Turnover frequency

UV/Vis – Espectroscopia de ultra violeta visível

V_p – Volume de poro

XANES – Espectroscopia de raios-X de pré fronteira

δ – desvio químico

Capítulo 1

Química nos canais

Capítulo 1	1
Considerações gerais	3
1.1- Óxidos metálicos	4
<i>Oxocomplexos de Mo^{VI}</i>	6
<i>Oxocomplexos de Re^{VII}</i>	8
1.2- Materiais porosos	9
<i>Materiais M41S</i>	11
<i>MCM-41</i>	12
<i>MCM-48</i>	13
<i>MCM-50</i>	14
<i>Condições de síntese dos materiais mesoporosos do tipo M41S</i>	14
<i>Surfactantes</i>	15
<i>Mecanismo de formação dos materiais</i>	16
1.3- Aplicações dos materiais M41S	17
1.4- Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos	18
<i>Aplicações em catálise</i>	20
<i>Outras aplicações</i>	21
<i>Novos materiais híbridos</i>	22
1.5- Epílogo	24
1.6- Linhas orientadoras da dissertação	25
1.7- Caracterização dos materiais	26
1.8- Bibliografia	28

Considerações gerais

A epoxidação de olefinas é uma transformação chave tanto na química orgânica industrial, quanto na química fina e farmacêutica¹. Industrialmente, há apenas dois métodos que são largamente utilizados para a epoxidação de propeno e olefinas maiores. Eles diferem entre si no hidrocarboneto precursor (isobutano ou etilbenzeno) do hidroperóxido e, portanto, no álcool que será o co-produto gerado pela redução do hidroperóxido². A *Arco* utiliza os dois processos, usando um catalisador homogêneo de

molibdénio. A *Shell* utiliza apenas o etilbenzeno, usando catalisadores heterogéneos de titânio(IV) em sílica. Mais recentemente, a *Enichem* desenvolveu o silicalite de titânio (TS-1), que apresenta uma superfície hidrofóbica e, portanto, pode ser utilizado em reacções com H_2O_2 a 30% em meio aquoso. A principal característica deste catalisador é a sua hidrofobicidade que permite explicar a elevada actividade na oxidação de substratos hidrofóbicos. A sua estrutura é formada por um sistema tridimensional de poros elípticos que se intersectam, com diâmetros de $5.3 \times 5.5 \text{ \AA}$ e $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$. As dimensões destes poros são a sua maior limitação, pois permitem apenas a passagem de olefinas de pequenas dimensões².

Paralelamente, têm também vindo a ser desenvolvidos novos catalisadores homogéneos, no sentido de tornar possível a utilização do peróxido de hidrogénio ou do oxigénio molecular como oxidantes. Contudo, a aplicação industrial destes catalisadores é pouco atractiva pelos elevados custos e pela dificuldade em separá-los do meio reaccional, sendo por vezes necessário destruí-los.

Atendendo à problemática industrial vigente, tem-se destacado a preparação de catalisadores sólidos que reúnam algumas das vantagens dos catalisadores homogéneos e heterogéneos³. Em particular, são de destacar a elevada selectividade dos catalisadores em solução, a fácil separação dos catalisadores sólidos e, geralmente, a maior estabilidade térmica do catalisador ancorado em relação ao análogo solúvel. Adicionalmente, apresentam como vantagem a possível estabilização de intermediários pela superfície que, ao actuar como um ligando volumoso e rígido, proporcionam um condicionamento dos centros activos e restringe a mobilidade das moléculas, dificultando reacções de decomposição, sobretudo de dimerização de espécies insaturadas.

1.1- Óxidos metálicos

Os óxidos metálicos são, desde há décadas, uma classe de compostos de vital importância em várias aplicações, nomeadamente, em catálise oxidativa e em transferência oxidativa.

Em todas as reacções deste tipo há envolvimento de espécies oxometálicas, como reagentes, produtos finais ou intermediários, contendo um ligando oxo em posição terminal. Os ligandos oxo são estabilizados por centros metálicos em elevados estados de

oxidação. Estes fragmentos podem ser do tipo MO, MO₂ com geometria linear ou angular, MO₃ com geometria piramidal ou planar e, ainda, MO₄ com geometria *cis*-octaédrica (quando se liga com outros ligandos), conforme evidências estruturais obtidas por difracção de raios-X. Na Figura 1.1, encontra-se sumariada a ocorrência destas geometrias com diferentes metais de transição.



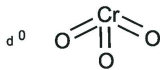
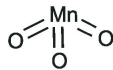

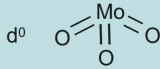
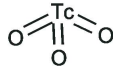

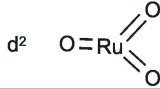

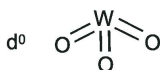

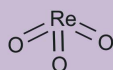
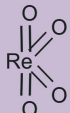

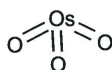
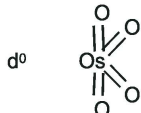
Grupo	4	5	6	7	8
	d^0 $\text{Ti}=\text{O}$	$d^{0,1}$ $\text{V}=\text{O}$ d^0 	d^{0-2} $\text{Cr}=\text{O}$ d^0  d^0 	d^2 $\text{Mn}=\text{O}$ d^0 	$d^{1,2}$ $\text{Fe}=\text{O}$
		d^0 $\text{Nb}=\text{O}$	d^{0-2} $\text{Mo}=\text{O}$ d^2 $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$ d^0  d^0 	d^2 $\text{Tc}=\text{O}$ d^2 $\text{O}=\text{Tc}=\text{O}$ d^0 	d^4 $\text{Ru}=\text{O}$ d^2 $\text{O}=\text{Ru}=\text{O}$ d^2  d^2 
	d^0 $\text{Ta}=\text{O}$	d^{0-2} $\text{W}=\text{O}$ d^0  d^0 	d^2 $\text{Re}=\text{O}$ d^2 $\text{O}=\text{Re}=\text{O}$ d^1  d^0  d^0 	$d^{1,2}$ $\text{Os}=\text{O}$ d^2 $\text{O}=\text{Os}=\text{O}$ d^2  d^0  d^0 	

Figura 1.1: Resumo dos grupos oxometálicos para alguns elementos do bloco d.

As ligações metal-oxo são geralmente ilustradas como M=O mas, no entanto, é de ter em conta que a ordem de ligação pode variar dependendo da configuração d^n , da presença e natureza de ligandos *trans* e da estequiometria de coordenação⁴. Uma constatação que se retira da Figura 1.1 é que os grupos M=O são estabilizados por centros metálicos em estados de oxidação maiores ou iguais a +4 e com no máximo 4 electrões d. As espécies metálicas com configurações d^{0-4} têm orbitais aceitadoras- π que estão vagas ou

semi-preenchidas, condição necessária para esta interação, não sendo conhecidos grupos estáveis M=O com metais de transição à direita do grupo 8⁴.

Nos trabalhos desenvolvidos no âmbito da presente dissertação, utilizou-se o molibdénio(VI) e foram estudados complexos com o fragmento MoO_2^{2+} , em particular, estruturas do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ (X= halogéneo, CH_3 ; L= ligando bidentado). No capítulo 4 estudaram-se também alguns complexos de rénio(VII), com o fragmento ReO_3 .

Oxocomplexos de Mo^{VI}

Analisando novamente a Figura 1.1 pode constatar-se que o molibdénio pode adoptar quase todas as formas de coordenação do tipo MO_n ($n= 1-3$), consoante a sua configuração. Várias contribuições têm sido feitas para a química dos óxidos de molibdénio desde 1964, ano em que foi sintetizado o primeiro dióxido de molibdénio organometálico a partir do $(\text{CpMo}(\text{CO})_3)_2$ ⁵ e ao longo dos tempos vários oxocomplexos de molibdénio têm sido sintetizados. Muitos exibem uma estabilidade notável da ligação Mo-C com a temperatura, confirmada pelas elevadas temperaturas de decomposição. Os complexos mais sensíveis à temperatura são os que têm hidrogénios na posição β , isto é, os derivados dietilo⁶. A ligação Mo-C mostra uma estabilidade relativa para a hidrólise ou hidrólise alcalina a pH moderado, decompondo-se lentamente à temperatura ambiente, mas é bastante sensível à fotólise, com libertação de hidrocarbonetos. Os derivados alquilo podem ser obtidos numa sequência de passos, começando pelos aductos de solvente, sem se isolar o intermediário.

O primeiro sistema contendo o fragmento MoO_2^{2+} , que participou na primeira reacção de transferência de oxigénio reconhecida, foi descrita em 1972 por Barral *et al*⁷. O sistema estudado foi a oxidação de PPh_3 com o complexo $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$ e desde então muitas outras reacções do mesmo tipo, entre as quais epoxidação de olefinas, foram examinadas, bem como os seus mecanismos⁷⁻¹². No entanto, estudos catalíticos empregando complexos $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_n$ ($n = 1, 2$) são poucos e os mais importantes têm-se focado em complexos com ligandos doadores não quelantes como dimetilformamida ou HMPT (hexametilfosfotriamida) e os próprios aductos de alguns solventes^{13,14}. Apenas recentemente, têm sido publicados trabalhos contendo estudos de sistemas catalíticos onde

os ligandos utilizados são diazobutadienos substituídos, bipyridinas e bipyrimidinas substituídas entre alguns outros¹⁵⁻¹⁸.

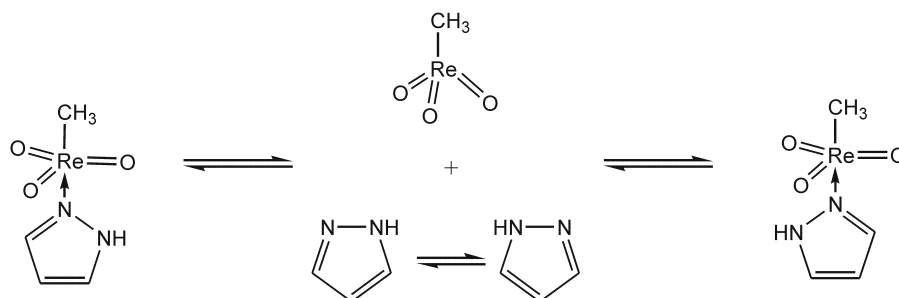
A síntese dos compostos com a fórmula $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{Solv})_2$ é levada a cabo por dissolução do dioxodicloreto ou dibrometo num solvente adequado¹⁹. Os complexos obtidos são praticamente insolúveis em solventes apolares e não doadores (alcanos e éter dietílico) mas são solúveis em solventes doadores. O centro de molibdénio(VI) é deficiente em electrões o que explica, pelo menos parcialmente, uma coordenação forte aos solventes doadores. Estes complexos são bastante sensíveis à água daí o facto de não apresentarem mais do que 65% de conversão em catálise oxidativa. Os complexos de fórmula $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{Solv})_2$ são mais úteis como precursores na síntese de outros complexos com coordenação mais forte do que como catalisadores.

Usando sistemas cuja fórmula é $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ com ligandos de azoto quelantes L_2 , é possível variar os ligandos das duas posições L e X, de modo a ajustar o ambiente à volta do centro de molibdénio(VI). Os complexos são preparados a partir dos aductos de solvente dos óxidos de Mo^{VI} halogenados, e uma variedade de substituintes tem sido usada, *e.g.*, R-DAB (R-*i*-butilo, *t*-butilo, ciclo-hexilo, *o*-toloílo, *p*-toloílo), pirimidina e fenantrolina, entre outros¹⁵, apresentando estes ligandos boas capacidades de coordenação. Quando testados em catálise epoxidativa estes complexos dão resultados muito diferentes dependendo do ligando L. Em geral, para estes sistemas, pode dizer-se que os complexos com ligandos cloro são mais activos que os análogos de bromo, e que complexos contendo ligandos com substituintes aromáticos são mais activos do que os ligandos alifáticos na mesma posição. As diferenças de actividade catalítica entre complexos clorados e bromados são, em geral, consideravelmente menores do que as diferenças causadas pela mudança do ligando azotado. Este facto sugere que os ligandos doadores do tipo base de Lewis permanecem ligados ao metal e influenciam a actividade do centro activo catalítico. É observado que a velocidade da reacção aumenta com a temperatura, sem haver desactivação substancial ou modificação do catalisador. Apesar de alguns dos complexos $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ mostrarem uma boa actividade catalítica, têm em alguns casos uma baixa solubilidade que por vezes, impede uma boa caracterização espectroscópica e uma investigação da natureza das espécies cataliticamente activas¹⁹.

Os primeiros exemplos de complexos organometálicos derivados de óxidos metálicos apareceram de modo discreto, numa época em que a química organometálica era dominada pelos baixos estados de oxidação. Contudo o desenvolvimento da química organometálica com elevados estados de oxidação, iniciada por G. Wilkinson, permitiu desbravar um novo mundo²⁰. Neste campo, o rénio que era um metal de menor importância catalítica conheceu protagonismo, para o qual contribuiu a química dos óxidos de rénio(VII). Dos trabalhos realizados resultou o conhecimento da química de coordenação do Re₂O₇, que permitiu o desenvolvimento de um vasto leque de catalisadores bastante activos e selectivos, dos quais o membro mais importante é o metiltrioxorrénio(VII) (MTO), com a fórmula CH₃ReO₃.

O metiltrioxorrénio(VII) tem tido numerosas aplicações em processos catalíticos. Em epoxidação de olefinas a sua actividade pode ser maior, se forem adicionados ligandos aromáticos doadores de azoto do tipo bases de Lewis, *e.g.*, piridinas e pirazolos. Desde que foi sintetizado pela primeira vez em 1979 por Beattie e Jones²¹ o metiltrioxorrénio foi aplicado em numerosas reacções de catálise oxidativa²². Devido a ser difícil de sintetizar e obter-se em pequena escala o MTO foi olhado, inicialmente, como uma mera curiosidade laboratorial. Só depois de Herrmann *et al* terem descoberto uma síntese mais fácil e directa²³, é que foi visto como um catalisador útil. Várias aplicações foram descobertas nos anos seguintes tais como: olefinação de aldeídos, metátese de olefinas funcionalizadas e catálise oxidativa²². A estabilidade térmica também foi estudada e verificou-se que decresce com o aumento da cadeia orgânica ligada ao rénio (RReO₃). Assim, dos derivados alquilados o MTO é o mais vantajoso, pois é solúvel nos solventes orgânicos mais comuns e em água, sem se decompor. O comportamento catalítico dos aductos de base de Lewis do MTO foram estudados, e foi descrito que os de piridina e pirazolo são os que apresentam uma actividade catalítica bastante elevada, especialmente, quando o ligando é usado em excesso²⁴. O uso de piridina ou pirazolo como ligandos é, particularmente útil na síntese de epóxidos sensíveis, como a epoxidação do estireno, em que o uso de sistemas ácidos de Lewis, como o MTO, conduzem à decomposição do epóxido originando a formação do diol. No entanto, as bases de Lewis têm que ser usadas em grande excesso, especialmente

porque existe um equilíbrio rápido entre as espécies coordenadas e não coordenadas em solução, como mostra o Esquema 1.1.



Esquema 1.1

A coordenação de bases aromáticas azotadas de Lewis ao centro metálico de rênio, reduzem a sua acidez de Lewis e, adicionalmente, aceleram as reacções catalíticas. Em particular, o MTO forma aductos bipiramidais-trigonais com piridinas e outras bases semelhantes e forma também aductos octaédricos distorcidos com bases de Lewis bidentadas, *e.g.*, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina e 2,2'-bipirimidina²².

1.2- Materiais porosos

O confinamento de complexos metálicos em zeólitos é um conceito conhecido e utilizado no *design* de novos catalisadores heterogêneos. Como os zeólitos apresentam algumas limitações devido ao pequeno tamanho dos poros (< 12 Å) emergiram, então, outros suportes sólidos.

Os materiais porosos podem classificar-se em 3 tipos consoante o diâmetro dos seus poros, canais ou cavidades. Assim, entre 3 e 20 Å os materiais consideram-se microporosos (*e.g.* zeólitos). Se a porosidade estiver entre 20-500 Å os materiais denominam-se mesoporosos e acima deste intervalo, consideram-se macroporosos^{25,26}. Na Figura 1.2 pode observar-se a distribuição do tamanho de poros.

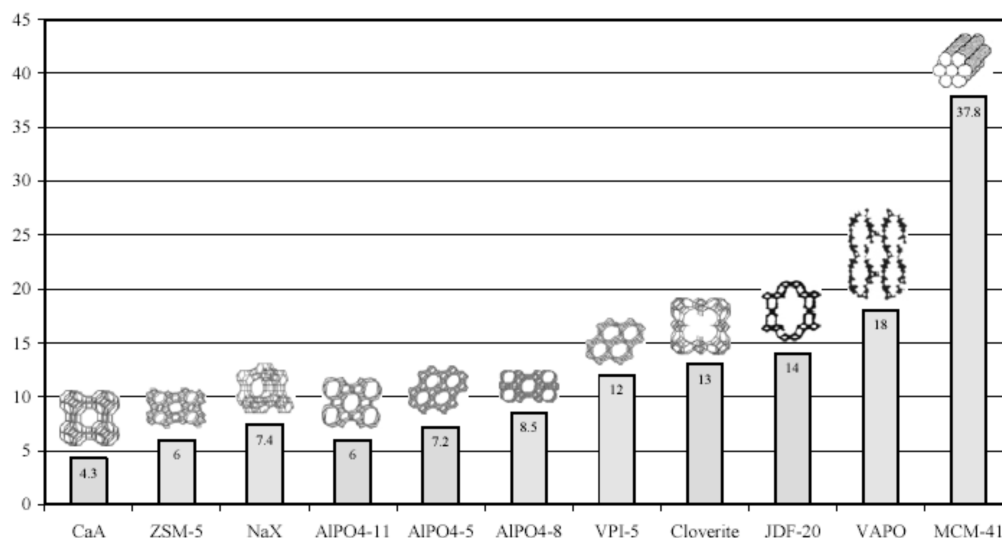


Figura 1.2: Escala de distribuição do tamanho dos poros (em Å) nos diversos materiais indicados (ref. Tese de Doutoramento de J. A. Newton, Universidade de Salford, Abril de 2003).

Os materiais microporosos são geralmente aluminossilicatos cristalinos, apresentando como elementos estruturais de base tetraedros de $[\text{AlO}_4^-]$ e $[\text{SiO}_4^{4-}]$, embora existam materiais com outros metais, como o titânio ou o vanádio, entre outros. As unidades tetraédricas estão ligadas entre si, pelos vértices e formam uma rede tridimensional, originando, no seio da estrutura, cavidades de tamanho definido, ligadas entre si que controlam a entrada das moléculas²⁷, conforme se pode observar na Figura 1.3, para o caso do ETS-4 que é um titanossilicato.

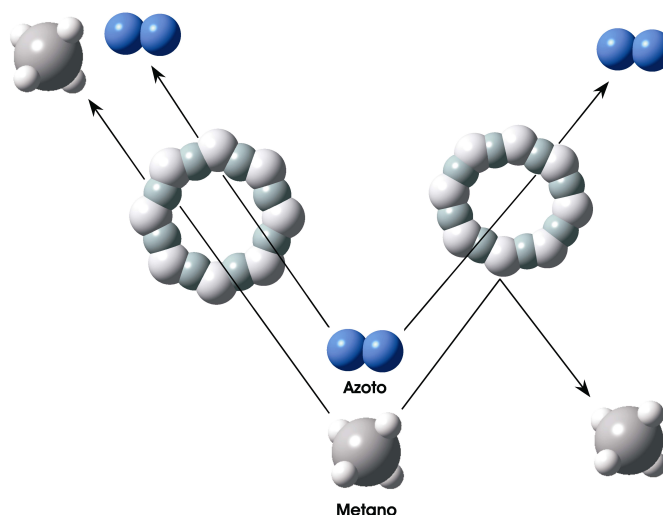


Figura 1.3: Representação esquemática do ETS-4, mostrando a selectividade da forma dos poros: a) poros circulares não distinguem entre metano e azoto; b) poros elípticos, obtidos após tratamento térmico apenas permitem a adsorção de azoto (Figura adaptada da ref. 27).

Estas estruturas podem ter poros pequenos, médios ou grandes, consoante o número de tetraedros $[\text{SiO}_4^{4-}]$ que formam o poro. Por exemplo numa faujasite, que é um zeólito de poro grande, a cavidade é formada por 12 unidades $[\text{SiO}_4^{4-}]$ e tem 7.4\AA de diâmetro²⁸. Actualmente, os zeólitos são muito importantes a nível comercial. São eles que auxiliam na transformação do petróleo em gasolina e outros produtos, quebrando as grandes moléculas noutras menores, dando então início ao ciclo da petroquímica. Contudo, apresentam várias limitações dado que os seus poros são menores que um nanómetro, tornando-os de pouca utilidade em reacções envolvendo moléculas grandes como as que se encontram em produtos farmacêuticos. Além disso, como são constituídos apenas por Al, Si e O tornam-se isolantes e têm pouca utilidade em aplicações que envolvam propriedades electrónicas e ópticas.

Com o intuito de aplicações mais abrangentes surgiram os materiais mesoporosos. Especialmente, a descoberta dos MCM (**M**obil **C**rystalline **M**aterials) permitiu desenvolver ao longo dos últimos 11 anos, estruturas no domínio mesoporoso, consentindo a entrada nos poros, com maior facilidade, de moléculas maiores comparativamente aos zeólitos²⁸.

Materiais M41S

Avanços significativos nos materiais mesoporosos verificaram-se a partir de 1991, altura em que a Mobil Oil Company descobriu os peneiros moleculares mesoporosos, denominados por família M41S²⁹.

Estes materiais possuem poros com tamanhos bem definidos e com um diâmetro de poros uniforme, *i.e.*, apresentando também elevadas áreas superficiais ($> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). As dimensões encontram-se, geralmente, na gama de 15 a 100\AA sendo possível ajustar o tamanho pretendido para os poros através da utilização de surfactantes com cadeias carbonadas de tamanho variável e também de compostos orgânicos incrementadores como o trimetilbenzeno^{29,30}.

Da família M41S, sintetizada em meio básico, fazem parte três mesoestruturas ordenadas e bem definidas com arranjo hexagonal (MCM-41), cúbico (MCM-48) e lamelar (MCM-50). Nas Figuras 1.4, 1.5 e 1.6 podem ver-se as suas representações esquemáticas.

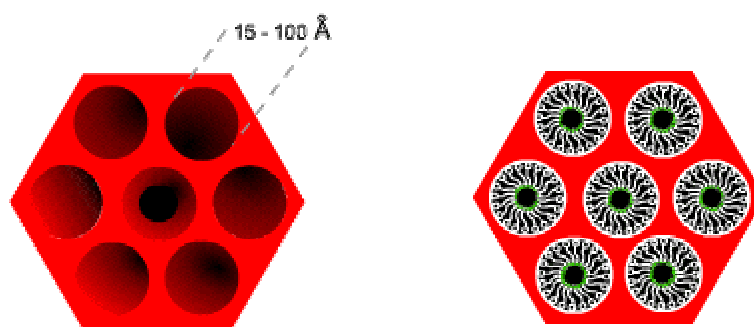


Figura 1.4: Representação esquemática do material mesoporoso MCM-41
(ref. www.prod.exxonmobil.com/refiningtechnologies/).

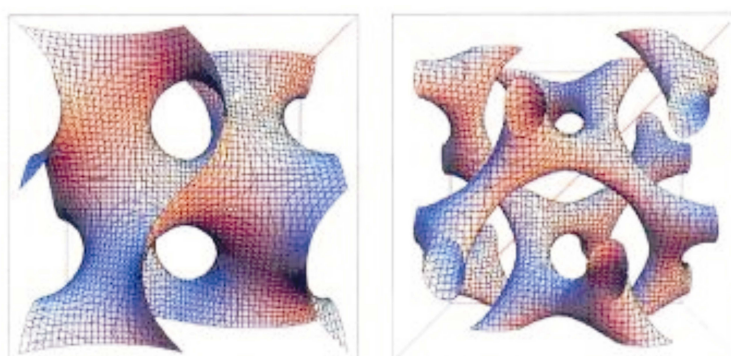


Figura 1.5: Representação esquemática do material mesoporoso MCM-48
(ref. www.phys.tohoku.ac.jp/shoukai/p25x.htm).

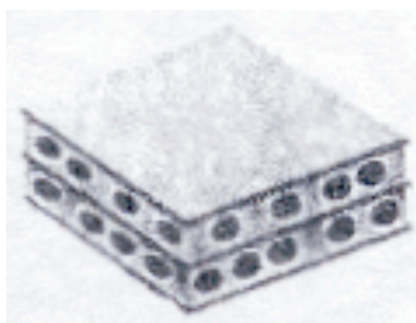


Figura 1.6: Representação esquemática do material mesoporoso MCM-50
(ref. Tese de Doutorado de J. A. Newton, Universidade de Salford, Abril de 2003).

MCM-41

O sistema com o arranjo hexagonal de poros, conhecido como MCM-41, é o membro mais importante da família²⁶, tendo sido estudado mais exaustivamente que qualquer outro membro da família M41S. Este material foi descrito pela primeira vez por

Kresge e colaboradores^{29,30} e em contraste com outros materiais mesoporosos que, geralmente, possuem poros com espaçamentos irregulares, o MCM-41 apresenta canais unidireccionais que se arranjam hexagonalmente no espaço como uma colmeia (Figura 1.4)³¹. As paredes entre os poros têm uma espessura de, aproximadamente, 1 nm e são estruturalmente semelhantes às da sílica amorfa. Contudo, a difracção de raios-X de pós mostra uma reflexão forte indexada a $hkl = 100$ e várias outras reflexões $hk0$ mais fracas, dependendo da regularidade do material.

Estas reflexões, que são indexadas no sistema hexagonal resultam do arranjo periódico hexagonal dos canais³¹. O parâmetro da célula unitária hexagonal a é calculado a partir da equação $a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$ usando o valor de d para a primeira reflexão (d_{100}). Quer o tamanho de poro, quer o respectivo volume aumentam com o aumento do valor de d_{100} ³⁰. As características mais importantes do MCM-41 são a sua elevada porosidade e área superficial, bem como a controlável distribuição regular do tamanho de poros.

MCM-48

O MCM-48 foi descoberto também pela Mobil, ao mesmo tempo que o MCM-41^{29,30}. Já foi mostrado que a estrutura deste material é tal que o plano médio das paredes recai na superfície de energia mínima conhecida como superfície giróide^{32,33}. Isto implica que a superfície é, simultaneamente, côncava e convexa excepto nos pontos planos. A Figura 1.5 exemplifica a superfície giróide da parede do MCM-48. É de notar que a superfície giróide define dois volumes completamente separados e que são quirais. No entanto, quando combinados eles produzem uma simetria aquiral^{32,33}. O padrão de difracção de raios-X de pós do MCM-48 apresenta picos de Bragg distintos no intervalo $2\theta = 2-8^\circ$, que são indexados a várias reflexões hkl diferentes. A mais intensa corresponde a $hkl = 211$ e o espaçamento correspondente é usado para calcular o parâmetro de célula unitária da fase cúbica como sendo $a = d_{211} \cdot \sqrt{6}$. A ausência de picos de difracção acima de $2\theta = 10^\circ$ indica que o arranjo atómico dentro das paredes dos mesoporos é desordenado³⁴. O MCM-48 é um material atractivo como adsorvente ou suporte de catalisadores, pois a sua estrutura entrelaçada e ramificada fornece muitos locais onde moléculas reactivas podem ser alojadas³³, apesar da maioria dos trabalhos publicados centrar-se no MCM-41.

MCM-50

O MCM-50 é um material de estrutura lamelar estável, na sua forma não calcinada (Figura 1.6). Pode ser obtido a partir do mesmo gel do MCM-41 mas a um pH diferente, ou seja, o MCM-41 requer $\text{pH} = 10$ enquanto que o MCM-50 é sintetizado a $\text{pH} = 13$. Os padrões de difracção de raios-X de pós são bastante semelhantes para ambos os materiais, embora o espaçamento d_{100} do MCM-50 revele um diâmetro de poro menor. Após calcinação para remoção do surfactante, o MCM-41 torna-se bastante ordenado, em contraste com o MCM-50 cuja fase lamelar colapsa completamente³⁵. Quando o surfactante é removido após um tratamento do material com tetraetilortossilicato (TEOS), o resultado é um material mesoporoso com pilares a separar as várias camadas²⁵. Estas características fazem do MCM-50 o membro menos interessante da família M41S, devido às limitações das suas aplicações.

Condições de síntese dos materiais mesoporosos do tipo M41S

Os membros da família M41S são sintetizados, em geral, combinando uma quantidade apropriada de uma fonte de silício (*e.g.* tetraetilortossilicato, sílica, soluções de silicato de sódio), um surfactante do tipo haleto de alquiltrimetilamónio, uma base (*e.g.* hidróxido de sódio ou hidróxido de tetrametilamónio) e água. A mistura é envelhecida a uma temperatura elevada ($\geq 100^\circ\text{C}$) durante 1 a 6 dias, sendo o tempo mais comum o usado neste trabalho, 2 dias, da qual resulta um precipitado sólido. O produto orgânico-inorgânico mesoestruturado é filtrado, lavado com água e seco ao ar. Seguidamente é calcinado a 540°C sob atmosfera de ar para retirar o surfactante e originar o material mesoporoso. Os materiais M41S contendo alumínio são preparados pela adição de uma fonte de alumínio à mistura de síntese. Podem também ser preparados com outros metais, utilizando uma fonte adequada de metal. Nos materiais que contêm alumínio, a calcinação directa a 540°C ao ar origina quantidades significantes de alumínio fora da estrutura, poros mais pequenos e uma densidade de locais ácidos de Brønsted mais baixa, quando comparado com amostras calcinadas primeiro sob azoto e depois ao ar, à mesma temperatura³⁶.

Surfactantes

Os surfactantes são moléculas bifuncionais que contêm um grupo hidrofílico na cabeça e uma cauda hidrofóbica. Como resultado da sua natureza, as moléculas de surfactante podem associar-se em arranjos supramoleculares de modo a minimizar o contacto entre as partes incompatíveis. Alguns surfactantes em água formam micelas esféricas, onde o grupo hidrofílico da cabeça forma a superfície exterior e as caudas hidrofóbicas encontram-se no centro (Figura 1.7)³⁷. A estabilidade das micelas depende do equilíbrio entre a repulsão dos grupos carregados da cabeça e a posição mais favorável das caudas hidrofóbicas. A extensão micelar, a forma das micelas e a agregação em cristais líquidos estão relacionados com a concentração de surfactante. A muito baixa concentração, as moléculas de surfactante estão livremente dispersas na solução e também adsorvidas nas interfaces. A uma concentração ligeiramente mais elevada, concentração micelar crítica, as moléculas de surfactante aglomeram-se em pequenas micelas esféricas e se a concentração for suficientemente elevada, a quantidade de solvente entre as micelas decresce e as micelas esféricas coalescem para formarem agregados cilíndricos denominados hastes.



Figura 1.7: Formação de agregados cilíndricos a partir das hastes micelares na síntese do MCM (ref. 37).

Se a concentração do surfactante for ainda mais elevada, forma-se uma fase líquida cristalina. Inicialmente, as micelas em haste organizam-se para formarem um conjunto líquido cristalino hexagonal. À medida que a concentração aumenta, formam-se fases líquidas cristalinas cúbicas bicontínuas, seguidas de fases líquidas cristalinas lamelares a mais altas concentrações de surfactante³⁷. Vartuli *et al.*³⁸ descobriram que a relação molar entre o surfactante e o silício é a chave para o parâmetro da síntese que determina a mesofase. Para uma relação menor que 1, a fase formada é a hexagonal (MCM-41), com

uma relação entre 1 e 1.5 a estrutura cúbica é formada (MCM-48) e com uma relação entre 1.2 e 2 forma-se uma estrutura lamelar (MCM-50).

Mecanismo de formação dos materiais

Há vários modelos disponíveis para explicar a formação dos materiais M41S de modo a produzir uma base apropriada às várias vias sintéticas^{25,26}. Os modelos são baseados na presença de surfactantes numa solução para conduzir à formação de mesoestruturas inorgânicas a partir dos precursores inorgânicos solubilizados. A maneira como os precursores inorgânicos interactivam com o surfactante é onde os modelos divergem. O tipo de interacção entre o surfactante e o precursor inorgânico pode ser significativamente diferente e determina qual o material mesoporoso resultante²⁵. Beck *et al.*³⁰ propuseram o mecanismo do cristal líquido moldante, sugerindo que a estrutura é definida pela organização das moléculas de surfactante em cristais líquidos que servem de molde para a formação da estrutura do MCM-41. Espécies silicato são depositadas entre os tubos de surfactante e depois condensam para formar a estrutura inorgânica (Figura 1.8, percurso 1).

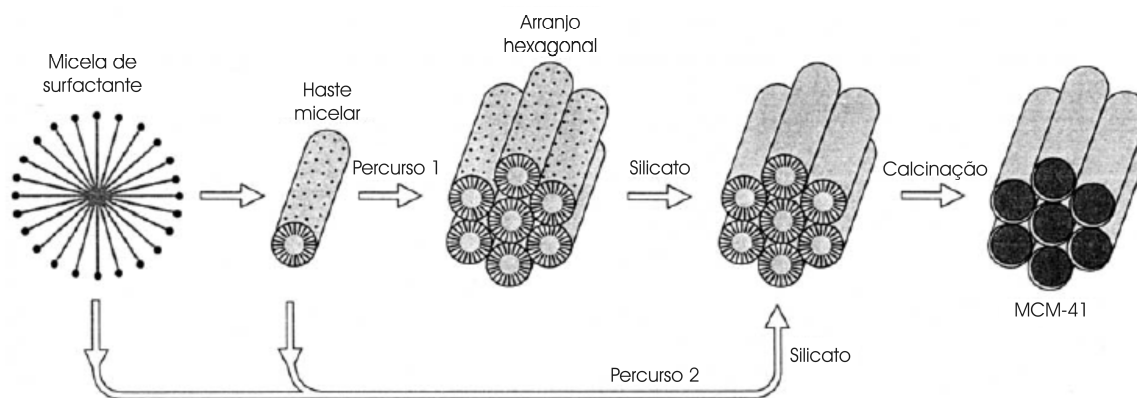


Figura 1.8: Representação esquemática do mecanismo de cristal líquido moldante (ref. 30).

Um outro mecanismo considera que a interacção das espécies silicato com o surfactante conduz ao ordenamento hexagonal (Figura 1.8, percurso 2). O primeiro mecanismo requer uma concentração de surfactante de, pelo menos, 30% em massa da concentração micelar crítica. O segundo mecanismo é postulado como sendo uma auto-

agregação cooperativa entre o surfactante de amónio e o precursor silicato abaixo da concentração micelar crítica. Vários outros mecanismos foram propostos partilhando esta mesma ideia base. Chen *et al.*^{39,40} sugerem que, sob as condições descritas pelos investigadores da Mobil, a formação do MCM-41 hexagonal começa com a deposição de duas ou três monocamadas do silicato precursor em hastes micelares isoladas do surfactante. Estas hastes de silicato encapsulado ordenam-se e empacotam-se ao acaso e o aquecimento e envelhecimento completam a condensação, contribuindo para a elevada organização.

Uma outra variante do mecanismo do cristal líquido moldante foi proposta por Steel *et al.*⁴¹ que sugerem que os silicatos estão organizados em camadas, com filas de hastes cilíndricas de surfactante intercalado entre as camadas de silicato. Após o envelhecimento da mistura, as camadas dobram-se e colapsam à volta das hastes. Um outro modelo propõe que a estrutura hexagonal deriva da fase lamelar por equilíbrio de densidade de carga devido à atracção electrostática entre os silicatos, aniónicos, e os grupos da cabeça do surfactante, catiónicos⁴².

1.3- Aplicações dos materiais M41S

A descoberta dos materiais mesoporosos M41S veio estimular a investigação em áreas que incluem, fundamentalmente, estudos de adsorção e transições de fase em espaços confinados, troca iónica, formação de agregados metálicos nos canais, óxidos metálicos e semi-condutores, e inclusão de vários complexos metálicos e outros hóspedes^{43,44}, no sentido de desenvolver materiais compósitos avançados⁴⁵⁻⁴⁷. As propriedades únicas apresentadas pelo MCM-41 e pelo MCM-48 fazem com que estes materiais sejam bastante adequados também para aplicações catalíticas⁴⁸. As elevadas áreas superficiais específicas, o grande diâmetro de poros e a densidade de grupos silanol (Si-OH) à superfície do material promovem a fixação de complexos activos, reduzem a restrição de difusão dos reagentes e possibilitam a ocorrência de reacções envolvendo moléculas volumosas, sendo o MCM-41 o mais focado em estudos catalíticos devido à sua fácil preparação²⁵. A variedade de composições é outra vantagem, pois na mesma fase podem incluir-se vários metais de transição, logo o campo de aplicação é mais alargado do que o dos materiais

microporosos. Um outro aspecto interessante dos materiais mesoporosos é a habilidade de controlar a forma das partículas, que varia de fibras a esferas.

Os primeiros estudos catalíticos realizados tinham por base a substituição dos átomos de silício no MCM-41 por outros metais. As espécies activas foram incorporadas durante a síntese na matriz da sílica, sendo estes materiais dopados, aplicados como catalisadores em catálise ácida e de oxidação. O passo seguinte foi o desenvolvimento de catalisadores baseados em MCM-41 envolvendo a deposição de hetero-átomos na superfície da estrutura mesoporosa. Um elevado número de complexos metálicos foram desenvolvidos e as suas aplicações catalíticas estudadas⁵².

O tamanho de poros de grande diâmetro dos materiais MCM oferece muitas possibilidades para a inclusão de complexos metálicos volumosos. Recentemente, a investigação tem sido desenvolvida no sentido de melhorar a fixação de complexos cataliticamente activos nas paredes dos poros da estrutura do MCM-41, combinando as vantagens da catálise homogénea com um suporte heterogéneo.

Para além das aplicações catalíticas, os materiais M41S também apresentam um interesse potencial na utilização como membranas de separação²⁵. A aplicação destes materiais como adsorventes é talvez uma das mais importantes, dado o tamanho de poros ser grande, a área superficial ser elevada e a sua composição ser flexível. Estas propriedades podem ser exploradas para a adsorção selectiva de gases, líquidos ou para permitirem a incorporação de espécies metálicas. O exemplo da capacidade adsorvente dos materiais mesoporosos é o seu uso para recuperar compostos orgânicos voláteis na indústria pesada da Mitsubishi²⁵. Um outro exemplo é o das propriedades ópticas, em que a inclusão de moléculas de fulerenos no MCM-41, seguida de tratamento térmico resulta num compósito com importantes propriedades ópticas⁴³.

1.4- Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos

A elevada área superficial da família M41S é um atractivo para a formação de híbridos mesoporosos com boa dispersão de centros activos. A síntese de materiais híbridos pode ser feita por vários métodos:

- adsorção de espécies orgânicas ou inorgânicas nos poros do suporte.

- construção de moléculas orgânicas ou inorgânicas em várias etapas dentro dos poros do suporte.
- imobilização de um grupo com a funcionalidade desejada no suporte, pela formação de ligações covalentes.
- síntese directa formando o produto final.

A escolha do método de obtenção de um determinado material híbrido orgânico-inorgânico depende da natureza do material e da aplicação a que se destina. Geralmente, a intenção destas reacções é a obtenção de novos materiais com propriedades superiores ao suporte precursor. Estas reacções ocorrem devido à natureza da superfície do material. No caso dos materiais utilizados nesta dissertação (família M41S), a superfície contém grupos Si-OH em elevado número e com reactividades diferentes. Na Figura 1.9 podem observar-se os três tipos de silanóis na superfície: a) simples $[(\text{SiO})_3\text{Si-OH}]$, b) com ligações por pontes de hidrogénio $[(\text{SiO})_3\text{Si-OH}\cdots\text{OH-Si}(\text{SiO})_3]$ e c) geminais $[(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2]$ ⁴⁵, sendo que apenas os simples e os geminais são reactivos.

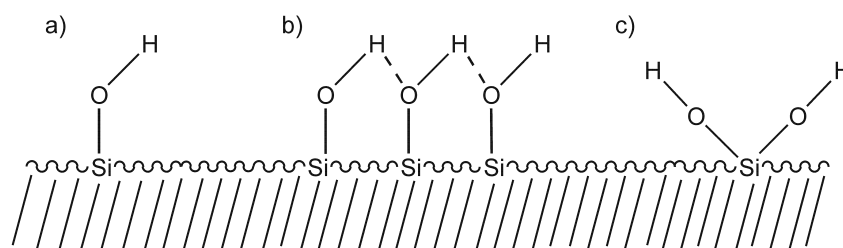


Figura 1.9: Representação dos silanóis na superfície: (a) simples, (b) com ligações por pontes de hidrogénio e (c) geminais.

Um dos métodos mais importantes para conseguir a formação de ligações covalentes estáveis entre moléculas orgânicas e a superfície do suporte é a modificação pós-síntese do material por ancoragem de grupos funcionais (Figura 1.10).

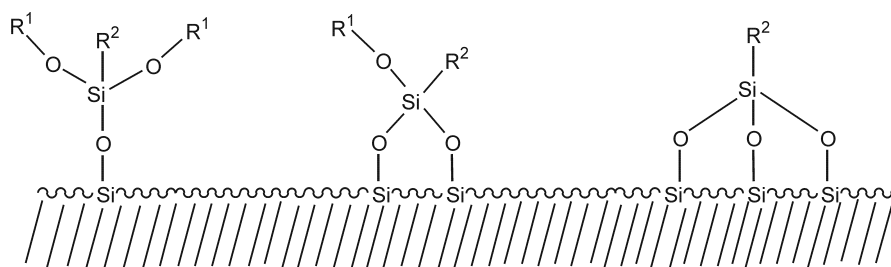


Figura 1.10: Representação dos silanóis funcionalizados com ligações siloxano em ponte.

Os grupos orgânicos podem ligar-se à superfície via uma, duas ou três ligações siloxano em ponte (Figura 1.10).

Uma forma bastante promissora de realizar estas modificações é através da preparação de sílicas modificadas organicamente, que consiste na incorporação de grupos organofuncionalizados na matriz sólida durante a preparação do material. Isto pode ser alcançado pela co-condensação de um organoalcóxissilano com o suporte mesoporoso⁴⁹⁻⁵¹.

Nas representações esquemáticas dos seus catalisadores, alguns autores usam três ligações do silício ao oxigénio. Valkenberg *et al.* referiram com base em resultados de RMN, que preferencialmente, formam-se duas ligações devido, provavelmente, a razões de impedimento estérico⁵². Um outro factor importante é o tempo de reacção⁵¹.

Daqui podem resultar diferentes processos para a introdução de moléculas orgânicas e do grupo catalítico activo dentro da estrutura do suporte, *e.g.*, Figura 1.11.

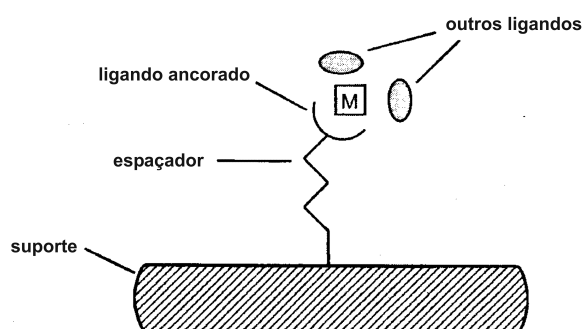


Figura 1.11: Representação do processo de introdução de moléculas orgânicas entre o suporte e o grupo catalítico activo (ref. 52).

O tamanho da cadeia alquila tem grande importância, permitindo ancorar o ligando à superfície. Se por um lado tem que ser suficientemente longa para permitir uma certa mobilidade do complexo, não deverá, no entanto, exceder um certo comprimento para evitar reacções com os complexos vizinhos, apresentando estas cadeias 4 a 6 átomos de carbono no seu esqueleto⁵³.

Aplicações em catálise

O número de publicações na área de catálise heterogênea tem crescido bastante nos últimos anos por ser cada vez maior o interesse em substituir os catalisadores homogêneos⁴⁹.

As reacções em que os catalisadores heterogéneos podem intervir, tal como nos processos homogéneos, são diversas e dependem, essencialmente, do metal que for ancorado ao suporte. A família M41S foi usada nos últimos anos numa variedade de sistemas dirigidos para alguns tipos de reacções onde se destacam a oxidação, a hidrogenação, a polimerização, a hidroformilação e as reacções ácido-base. Dentro destas últimas existem vários tipos, como as reacções de Knoevenagel⁵⁴, de Aldol⁵⁵, de Michael⁵⁶, de Friedel-Crafts⁵⁷, de abertura do anel⁵⁸, de alquilação^{59,60}, de condensação⁶¹ e de aminação⁶².

Para as reacções de oxidação, os metais mais utilizados foram Ti⁶³, Mn⁶⁴, Cr⁶⁵, Co, Cu⁵², Ni⁵², Fe⁶⁶, Ru^{67,68} e, muito recentemente, começaram também a ser utilizados o Mo⁶⁹ e o Re⁶⁹. Para as reacções de hidrogenação os metais preferidos são o Rh^{70,71}, Pt e o Pd⁷². Nas reacções ácido-base não existem, normalmente, complexos metálicos. Outros tipos de compostos imobilizados são, essencialmente, compostos orgânicos. A hidroformilação de olefinas e aldeídos é, essencialmente, catalisada por Pd e Rh. A polimerização é usada, sobretudo, para a produção de poliolefinas que são as que têm maior interesse industrial e é na polimerização que também já se usam catalisadores suportados especialmente de Cr, Rh e Zr.

Muitas destas reacções conduzem a uma grande variedade de moléculas, relevantes para a indústria. Em particular, nas reacções de oxidação os oxidantes usados em fase heterogénea são diferentes dos usados em fase homogénea. Em fase homogénea são usadas fontes de oxigénio clássicas como os peroxiácidos, peróxidos e oxidantes metálicos estequiométricos, *e.g.*, cromatos, permanganatos, periodatos e hipocloreto. Estes conduzem a grandes quantidades de subprodutos tóxicos e a outros resíduos. Em reacções de catálise heterogénea os oxidantes escolhidos são o oxigénio, o ar, o peróxido de hidrogénio, o ozono e em alguns casos N₂O. Como vantagens apresentam preços baixos e a pequena quantidade de subprodutos tóxicos obtidos⁵².

Outras aplicações

À parte do desenvolvimento de novos materiais híbridos, os materiais mesoporosos tradicionais baseados, exclusivamente, em silício têm conhecido, ultimamente novas aplicações, *e.g.*, sistemas de transporte e disponibilização de fármacos⁷³⁻⁷⁶. De uma

maneira geral, os sistemas de disponibilização de fármacos, são baseados em polímeros ou compósitos de polímeros como vidros ou cerâmicos bioactivos⁷⁶. No entanto, estes suportes apresentam desvantagens devidas aos processos de incorporação dos fármacos, que são depositados por compressão directa, impregnação húmida ou por mistura mecânica com a matriz. Estas desvantagens são sobretudo a distribuição heterogénea das amostras, que pode dificultar a cinética de libertação em meio fisiológico⁷³. Deste modo, surgiram recentemente alguns estudos onde se descreve a imobilização de fármacos em materiais mesoporosos, especialmente no MCM-41.

A título de exemplo, Vallet-Regi *et al.* apresentaram um estudo onde descrevem a funcionalização do MCM-41 com um fármaco bastante conhecido pelas suas propriedades anti-inflamatórias⁷³⁻⁷⁵, o ibuprofeno (Figura 1.12). Os resultados foram promissores indicando que era possível controlar a estabilidade e a libertação do fármaco para o sistema biológico.

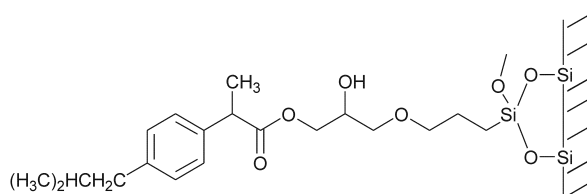


Figura 1.12: Representação da imobilização do ibuprofeno em MCM-41.

Outros estudos foram realizados apresentando uma vertente mais biológica, imobilizando proteínas (*e.g.* citocromo C, mioglobina, tripsina) e enzimas (*e.g.* glicose-isomerase, penicilina-amidase), no interior dos canais do MCM-41. A utilização destes suportes, tem sido surpreendentemente eficiente, uma vez que pouco afecta a actividade catalítica das enzimas⁷⁷.

Novos materiais híbridos

Em 1999, foi introduzida uma nova categoria de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, denominados organossilicas mesoporosas periódicas (PMO)^{78,79}. Estes nanocompósitos apresentam uma estrutura baseada em arranjos periódicos hexagonais de canais, à semelhança do MCM-41, mas contendo grupos orgânicos como parte integral da sua estrutura. Os PMO podem ser preparados com uma grande variedade de grupos R

(orgânicos e organometálicos), através da policondensação hidrolítica com agentes estruturantes de precursores do tipo $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$, conduzindo a materiais com estruturas ordenadas. O desenvolvimento destes materiais é considerado inovador, pois permite o ajuste da composição, hidrofobicidade-hidrofilicidade e propriedades químicas.

Contudo, a exploração comercial destes materiais mesoporosos ordenados não era possível devido à falta de cristalinidade das paredes dos canais. No entanto, um importante passo foi dado nessa direcção com o trabalho de Inagaki *et al.*, que descreveram a síntese de um material híbrido benzeno-sílica estruturado por meio de surfactantes, o qual possui um arranjo hexagonal dos mesoporos⁸⁰ (Figura 1.13). A estrutura periódica porosa resulta de camadas de sílica (hidrofilicas) e de benzeno (hidrofóbicas) alternadas.

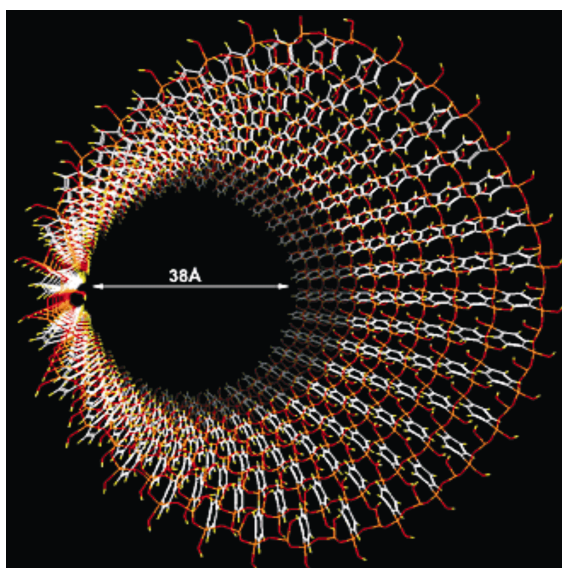


Figura 1.13: Estrutura de um material híbrido orgânico-inorgânico com integração, nas paredes, de fragmentos orgânicos (ref. 80).

Bion *et al.*⁸¹, sintetizaram vários materiais contendo as mesmas unidades estruturais, mas empregando surfactantes com diferentes comprimentos da cadeia alquilada (C_{14} e C_{16}), tendo verificado que todos os materiais mantiveram uma estrutura ordenada hexagonal, semelhante à do MCM-41, e que a alteração no surfactante induziu alterações no tamanho de poros. É de acrescentar ainda que estes materiais têm resistência térmica elevada, *i.e.*, as análises termogravimétricas indicaram que são estáveis até *c.a.* $550^{\circ}C$ ⁸¹. Isto permitiu comprovar que a estabilidade térmica dos fragmentos orgânicos, quando fazem parte integrante das paredes dos materiais, é superior à dos grupos orgânicos

isolados⁸². Alguns autores referem ainda que estes materiais são revolucionários, pois permitem transformar a “química nos canais” na “química dos canais”⁸³.

1.5- Epílogo

Na Figura 1.14 apresenta-se um gráfico onde se encontra a distribuição anual do número de publicações de MCM-41 e MCM-48, nos últimos 12 anos. Este resultado foi obtido através do endereço <http://www.isiknowledge.com> utilizando as palavras-chave MCM-41 ou MCM-48.

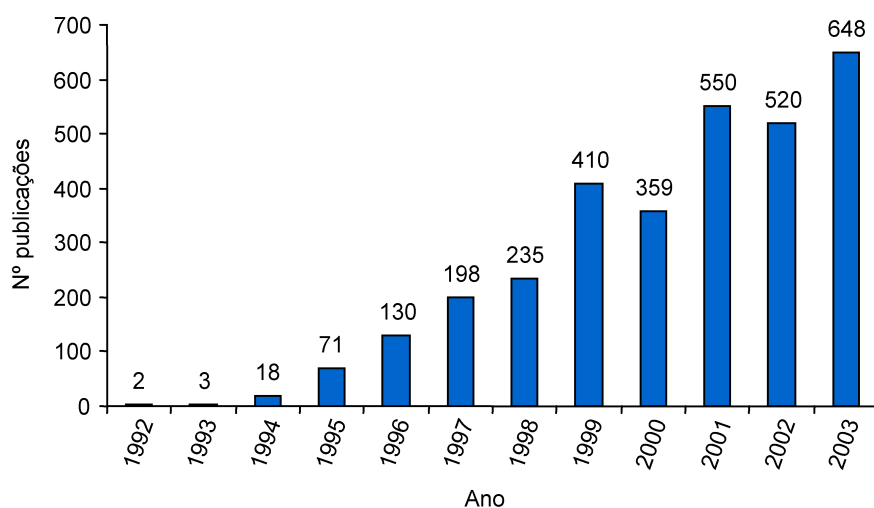


Figura 1.14: Gráfico de publicações anuais de MCM-41 e MCM-48 no período compreendido entre 1992 e Outubro de 2003.

A análise da Figura 1.14 permite comprovar que estes materiais motivam a investigação no sentido de desenvolver novas estruturas moleculares com variadíssimas aplicações. A título de comparação, convém recordar que até 1992, ano da descoberta dos M41S, menos de 30 artigos sobre materiais mesoporosos tinham sido publicados.

Especialmente nestes últimos 5 anos a química destes materiais foi direccionada para a superfície, o que foi de grande relevância para a catálise. É inquestionável que a elevada área superficial destes materiais os transforma num atractivo para a preparação de híbridos mesoporosos com boa dispersão de sítios metálicos. Atendendo ao panorama actual, certamente que para estes e outros novos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos

continuar-se-ão a ter em vista aplicações tanto do ponto de vista académico como industrial.

Apesar de muitos destes materiais terem um custo elevado para as aplicações industriais de hoje, métodos padronizados de preparação podem permitir baixar os preços de tal forma que as vantagens indisputáveis destes catalisadores versáteis levam ao seu uso em condições para além do laboratório.

1.6- Linhas orientadoras da dissertação

A presente dissertação compreende vários capítulos onde são abordados diversos estudos com o objectivo de desenvolver catalisadores heterogéneos com a maior estabilidade possível a nível catalítico. Os resultados obtidos são analisados e comparados com catalisadores semelhantes em fase homogénea.

Assim, no presente capítulo (Cap. 1) foi feita uma introdução aos temas abordados nesta dissertação, desde os complexos oxometálicos aos suportes porosos, com especial ênfase nos processos de funcionalização da superfície do suporte. Os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos e respectivas aplicações foram também apresentados.

- No Capítulo 2 estudou-se o mecanismo envolvido na oxidação de olefinas catalisadas por oxocomplexos de molibdénio, do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ e $\text{L} =$ bipyridinas e di-íminas substituídas) em fase homogénea.

Nos três capítulos seguintes, são avaliados métodos de heterogeneização de complexos e analisadas as suas vantagens e desvantagens em relação à estabilidade dos catalisadores resultantes.

- No Capítulo 3 foi utilizado o método de impregnação directa para a preparação dos catalisadores heterogéneos, utilizando como suporte o MCM-41 e como complexos precursores o $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{THF})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Foi ainda avaliado o efeito da activação da superfície do suporte pela adição de trietilamina. Caracterizaram-se as espécies metálicas imobilizadas e testaram-se as suas capacidades catalíticas na epoxidação de olefinas e na oxidação de álcoois.
- No Capítulo 4, utilizando o mesmo suporte (MCM-41) foram preparados dois catalisadores heterogéneos que diferem na espécie activa (Mo ou Re). Para os preparar, foi introduzido um ligando espaçador directamente ligado à superfície

do suporte. Este espaçador permitiu ligar covalentemente uma bipyridina substituída e, subsequentemente, foram então coordenados os oxocomplexos ($\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ e CH_3ReO_3). Estes catalisadores foram caracterizados por diversas técnicas espectroscópicas e testados em catálise oxidativa.

- No Capítulo 5 estudou-se a utilização de dois tipos de suportes (MCM-41 e MCM-48) na preparação dos catalisadores heterogêneos do tipo MCM-41/MCM-48-di-imina-Mo, e foi também avaliado o tratamento da superfície dos materiais com o objectivo de tornar o suporte mais resistente a condições adversas. Os desempenhos catalíticos dos catalisadores, envolvendo suportes diferentes, foram avaliados na oxidação de várias olefinas.

Por último, o Capítulo 6 descreve todas as particularidades experimentais relacionadas com as preparações e caracterizações realizadas, bem como os testes catalíticos.

1.7- Caracterização dos materiais

A caracterização dos vários materiais derivatizados apresentados nesta tese foi realizada por várias técnicas: difracção de raios-X de pós (XRD), análise química elementar por espectroscopia de emissão atómica com fonte de plasma indutivamente acoplada (ICP AES), isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto, análise termogravimétrica (TGA), espectroscopias vibracionais de Raman e de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de absorção de ultravioleta-visível (UV-Vis), ressonância magnética nuclear (RMN) de líquidos de ^1H , ^{13}C , ^{17}O e ^{95}Mo e do estado sólido com rotação segundo o ângulo mágico (MAS) e também com polarização cruzada (CP/MAS) de ^{13}C e ^{29}Si . Foram, também, realizados estudos por espectroscopia de estrutura fina na absorção de raios-X (EXAFS).

A difracção de raios-X de pós foi usada para caracterizar as amostras na forma de pós soltos ou agregados de materiais finamente divididos. Em particular, serviu para analisar a retenção da estrutura cristalina (controlada pelo número de picos de difracção e pela posição em que ocorrem no difractograma) e a qualidade dos materiais preparados (controlada pela intensidade dos picos de difracção). Quando são introduzidos hóspedes

nos materiais, observam-se diferenças nos difractogramas, que permitem verificar a ocorrência de inclusão do hóspede nos canais do material de suporte.

A espectroscopia de EXAFS permitiu elucidar acerca das espécies metálicas que se encontravam dentro dos canais do material mesoporoso, dando também informação acerca da coordenação das mesmas. Esta técnica tem uma restrição importante, pois só pode ser aplicada se existir um número limitado de átomos na vizinhança dos átomos que se pretende estudar, devendo a amostra ser homogénea à escala microscópica.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear permitiu avaliar os diferentes ambientes químicos de um núcleo numa determinada amostra. As linhas espectrais em amostras líquidas são, geralmente, estreitas devido a movimentos isotrópicos rápidos. No entanto, em sólidos as linhas espectrais alargam devido a interacções anisotrópicas estáticas a que os núcleos estão sujeitos. Para minimizar isto, existem várias técnicas que se podem usar para a realização de uma experiência de RMN de estado sólido, tendo algumas sido utilizadas neste trabalho, entre os quais o MAS e o CP/MAS. Na técnica de MAS a amostra é posta a girar a alta velocidade segundo o ângulo mágico, cujo valor é $\theta = 54.74^\circ$, em relação ao campo magnético aplicado, para o qual todas as interacções que alargam os sinais se anulam. No caso de núcleos pouco abundantes, como o ^{13}C ou o ^{29}Si , o alargamento espectral é devido às interacções dipolares com os protões e à anisotropia do desvio químico dos próprios núcleos.

A técnica de CP/MAS conduz a polarizações do núcleo de ^{13}C quatro vezes maiores do que as obtidas por relaxação de spin-rede. Durante o tempo de contacto a magnetização dos protões é transferida para os carbonos, ao fim do qual estes deixam de ser irradiados e observa-se a sua relaxação. O uso da técnica CP/MAS torna também possível a detecção dos átomos de silício que têm um ou mais grupos hidroxilo ligados. Esta técnica realça, fortemente, a intensidade do sinal do átomo de silício com grupos OH, permitindo também a detecção de sinais fracos. Os espectros de CP/MAS, geralmente, não são quantitativos, mas podem fornecer uma informação semiquantitativa sobre a concentração de grupos SiOH. Esta informação é muito útil porque permite estimar a concentração relativa de grupos hidroxilo no espectro MAS e assim podem caracterizar-se as amostras de MCM e quantificar o número de moléculas imobilizadas nos seus poros. Na caracterização dos materiais preparados esta técnica foi extremamente útil, pois permitiu seguir todas as modificações que iam ocorrendo nos materiais.

Neste trabalho utilizou-se também a espectroscopia vibracional (Raman e infravermelho) que permitiu obter informação acerca das vibrações e rotações moleculares dos sistemas em estudo. A espectroscopia de Raman é uma alternativa e uma forma complementar de medir os espectros vibracionais, em relação à espectroscopia de infravermelho, baseando-se nos mesmos princípios. Estas espectroscopias serviram para identificar a presença de complexos metálicos imobilizados no interior dos canais do material de suporte.

As propriedades de adsorção-dessorção dos materiais são fundamentais para compreender o comportamento e a estrutura dos materiais, exigindo-se a determinação de certos parâmetros, como a área específica (S_{BET}), o volume específico de poros (V_P), a porosidade e a distribuição do tamanho de poros. Estes estudos foram realizados, de modo a verificar como é que a morfologia dos materiais hospedeiros foi afectada após a introdução de espécies metálicas no interior dos seus canais.

1.8- Bibliografia

1. I. W. C. E. Arends, R.A. Sheldon, *Topics in Catalysis*, **19**, 133, (2002); (b) M. G. Clerici, *Topics in Catalysis*, **19**, 373, (2000).
2. R. A. Sheldon, In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Ed. por B. Cornils, W. A. Herrmann, VCH: Weinheim, New York, Vol. **1**, (1996).
3. G. Sienel, R. Rieth, K. T. Rowbottom, In *epoxides*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6^a ed., Vch, (2001).
4. R. H. Holm, *Chem. Rev.*, **87**, 1401 (1987).
5. M. Cousins, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc.*, 1567 (1964).
6. G. N. Schrauzer, E. O. Schlemper, N. H. Liu, Q. Wang, K. Rubio, X. Zhang, X. Long, C. S. Chin, *Organometallics*, **5**, 2452 (1986).
7. R. Barral, C. Bocard, I. Serée de Roch, L. Sajus, *Tetrahedron Lett.*, 1693 (1972).
8. M. S. Reynolds, J. M. Berg, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **23**, 3057 (1984).
9. X. Lu, J. Sun, X. Tao, *Synthesis*, 185 (1982).
10. G. J.-J. Chen, J. W. McDonald, W. E. Newton, *Inorg. Chem.*, **15**, 2612 (1976).
11. D. Pickett, S. Kumar, P. A. Vella, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **21**, 908 (1982).
12. I. W. Boyd, J. T. Spence, *Inorg. Chem.*, **21**, 1602 (1982).

13. A. M. Santos, Tese de Doutorado, 2000.
14. (a) L.R. Florian, E. G. Corey, *Inorg Chem.*, **7**, 722 (1968) (b) P. Chaumette, H. Mimoun, L. Saussine, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Organomet. Chem.*, **250**, 291 (1983) (c) B. Spivack, Z. Dori., *Coord. Chem. Rev.*, **17**, 99 (1975).
15. F. E. Kühn, A. M. Santos, E. Herdtweck, J. J. Haider, C. C. Romão, A. G. Santos, *J. Mol. Catal. A.*, **151**, 147 (2000).
16. I. Feinstein-Jaffe, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *Organometallics*, **4**, 1189 (1985).
17. M. S. Rau, C. M. Kretz, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, *Organometallics*, **12**, 3447 (1993).
18. M. S. Rau, C. M. Kretz, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, B. S. Hoggerty, *Organometallics*, **13**, 1624 (1994).
19. F. E. Kühn, A. M. Santos, I. S. Gonçalves, C. C. Romão, A. D. Lopes, *Appl. Organometal. Chem.*, **15**, 1 (2001).
20. W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **382**, 1 (1990).
21. I. R. Beattie, P. J. Jones, *Inorg. Chem.*, **18**, 2318 (1979).
22. C. C. Romão, F. E. Kühn, W. A. Herrmann, *Chem. Rev.*, **97**, 3197 (1997).
23. W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **27**, 394 (1988).
24. J. Rudolph, R. K. Laxma, J. P. Chiang, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6189 (1997).
25. J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **38**, 57 (1999)
26. A. Corma, *Chem. Rev.*, **97**, 2373 (1997).
27. M. E. Davis, *Nature*, **417**, 813 (2002).
28. P. P. Paul, *Coordination Complex Impregnated Molecular Sieves- Synthesis, Characterization, Reactivity and Catalysis, ou Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. **48**, Editado por Kenneth D. Karlin, John Wiley & Sons, (1999).
29. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
30. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. N. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).

31. B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann, H. Gies, *Microporous Mater.*, **6**, 375 (1996).
32. V. Alfredsson, M. W. Anderson, T. Ohsuma, O. Terasaki, M. Jacob, M. Bojrup, *Chem. Mat.*, **9**, 2066 (1997).
33. M. W. Anderson, *Zeolites*, **19**, 220 (1997).
34. A. A. Romero, M. D. Alba, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5294 (1997).
35. Z. Luan, H. He, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **94**, 979 (1998).
36. A. Corma, V. Fornés, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.*, **148**, 569 (1994).
37. N. K. Raman, M. T. Anderson, C. J. Brinker, *Chem. Mater.*, **8**, 1682 (1996).
38. J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. S. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.*, **6**, 2317 (1994).
39. C. Y. Chen, H.-X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **2**, 17 (1993).
40. C. Y. Chen, H.-X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **2**, 27 (1993).
41. A. Steel, S. W. Carr, M. W. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1571 (1994).
42. B. Rakshe, V. Ramaswamy, A. V. Ramaswamy, *J. Catal.*, **163**, 501 (1996).
43. K. Moller, T. Bein, *Chem. Mater.*, **10**, 2950 (1998).
44. T. Bein, *Comprehensive Supramolecular Chemistry: Inclusion Chemistry of Organometallics in Zeolites*, Eds Albetig, T. Bein, Elsevier, Oxford, vol. **7**, 579 (1996).
45. X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, H. Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6525 (1997).
46. J. M. Thomas, R. Raja, *Chem. Commun.*, 675 (2001).
47. D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, 1961 (1996).
48. A. Sayari, *Chem. Mater.*, **8**, 1840 (1996).
49. S. L. Burkett, S. D. Sims, S. Mann, *Chem. Commun.*, 1367 (1996).
50. S. R. Hill, C. E. Fowler, B. Lebeau, S. Mann, *Chem. Commun.*, 201 (1999).
51. C. E. Fowler, S. L. Burkett, S. Mann, *Chem. Commun.*, 1769 (1997).
52. M. H. Valkenberg, W. F. Hölderich, *Catal. Rev.*, **44**, 321 (2002).
53. E. Lindner, A. Jäger, F. Auer, W. Wielandt, P. Wegner, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **129**, 91 (1998).

54. Y. V. S. Rao, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **36**, 2661 (1997).
55. R. Sercheli, R. M. Vargas, R. A. Sheldon, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **148**, 173 (1999).
56. D. J. Macquarrie, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 4125 (1998).
57. C. deCastro, E. Sauvage, M. H. Valkenberg, W. F. Hölderich, *J. Catal.*, **196**, 86 (2000).
58. A. Cauvel, G. Renard, D. Brunel, *J. Org. Chem.*, **62**, 749 (1997).
59. M. Laspéras, N. Bellocq, D. Brunel, P. Moreau, *Tetrahedron Asymmetr.*, **9**, 3053 (1998).
60. S. J. Bae, S.-W. Kim, T. Hyeon, B. M. Kim, *Chem. Commun.*, 31 (2000).
61. W. M. V. Rhijn, D. E. De Vos, B. F. Sels, W. D. Bossaert, P. A. Jacobs, *Chem. Commun.*, 317 (1998).
62. B. F. G. Johnson, S. A. Raynor, D. S. Shepard, T. Maschmeyer, J. M. Thomas, G. Sankar, S. Bronley, R. Oldroyd, L. Gladden, M. D. Mantle, *Chem. Commun.*, 1167 (1999).
63. T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature*, **378**, 159 (1995).
64. S. Xiang, Y. Zhang, Q. Xin, C. Li, *Chem. Commun.*, 2696 (2002).
65. X. Zhou, X. Yu, J. Huang, S. Li, L. Li, C. Che, *Chem. Commun.*, 1789 (1999).
66. S. O'Brien, J. Tudor, S. Barlow, M. J. Drewitt, S. J. Heyes, D. O'Hare, *Chem. Commun.*, 641 (1997).
67. J. L. Zhang, Y.-L. Liu, C.-M. Che, *Chem. Commun.*, 2906 (2002).
68. C.-J. Liu, S.-G. Li, W.-Q. Pang, C.-M. Che, *Chem. Commun.*, 65 (1997).
69. M. Jia, A. Seifert, W. R. Thiel, *Chem. Mater.*, **15**, 2174 (2003).
70. H. M. Hultma, M. deLong, M. Nowotny, I. W. C. E. Arends, U. Hanefeld, R. A. Sheldon, T. Maschmeyer, *J. Catal.*, **217**, 264 (2003).
71. H. M. Hultma, M. deLong, I. W. C. E. Arends, U. Hanefeld, R. A. Sheldon, T. Maschmeyer, *J. Catal.*, **217**, 275 (2003).
72. K. Mukhopadhyay, B. R. Sarkar, R. V. Chaudhari, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9692 (2002).
73. M. Vallet-Regi, A. Rámila, R. P. del Real, J. Pérez-Pariente, *Chem. Mater.*, **13**, 311 (2001).

74. B. Muñoz, A. Rámila, J. Pérez-Pariente, I. Díaz, M. Vallet-Regi, *Chem. Mater.*, **13**, 500 (2003).
75. C. Tourne-Peteilh, D. A. Lerner, C. Charney, L. Nicole, S. Begu, J. M. Devoisselle, *ChemPhy Chem*, **4**, 281 (2003).
76. N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, *Nature*, **421**, 350 (2003).
77. J. Deere, E. Magner, J. G. Wall, B. K. Hodnett, *Catal Lett.*, **85**, 19 (2003).
78. C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Chem. Commun.*, 2539 (1999).
79. M. J. MacLachlan, T. Asefa, G. A. Ozin, *Chem. Eur. J.*, **6**, 2507 (2000).
80. S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*, **416**, 304 (2002).
81. N. Bion, P. Ferreira, A. A. Valente, I. S. Gonçalves, J. Rocha, *J. Mater. Chem.*, **13**, 1910 (2003).
82. B. Boury, R. Corriu, *The Chem. Record*, **13**, 120 (2003).
83. G. Temtsin, T. Asefa, S. Bittner, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, **11**, 3206 (2001).

Capítulo 2

Estudos catalíticos e cinéticos em fase homogénea de dioxocomplexos de molibdénio

Capítulo 2	33
2.1- Introdução	35
2.2- Síntese e caracterização dos catalisadores	37
2.3- Epoxidação catalítica e estudos mecanísticos	39
2.4- Estudos cinéticos por UV/Vis da formação do catalisador MoLy(O₂R)	50
<i>Determinação das constantes de equilíbrio</i>	50
<i>Estudos cinéticos da formação do catalisador</i>	52
2.5- Conclusões	57
2.6- Bibliografia	58

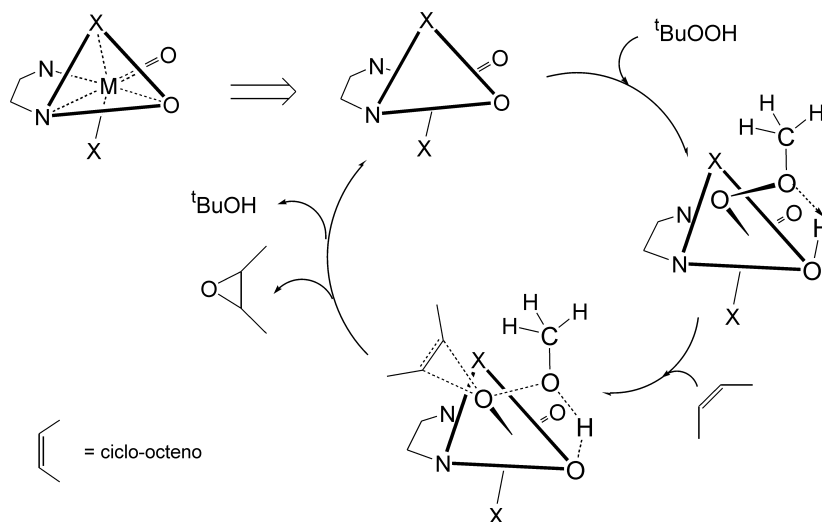
2.1- Introdução

Os catalisadores de dioxomolibdénio(VI) são utilizados na indústria em processos de oxidação existindo um considerável interesse na síntese de novos complexos¹⁻⁴.

No final dos anos 60, a Arco e a Halcon patentearam trabalhos envolvendo a epoxidação de olefinas catalisadas por compostos de Mo^{VI} em fase homogênea⁵. Nos anos seguintes, surgiram numerosos estudos sobre o desenvolvimento de complexos do tipo MoO₂X₂L₂ e diferentes mecanismos foram sugeridos para explicar a reactividade destes complexos, nomeadamente os propostos por Mimoun *et al.*^{6a} e por Sharpless *et al.*^{6b}. Até agora, o debate acerca desta questão ainda não se encontra terminado, tendo em atenção que vários estudos teóricos e mecanísticos têm sido apresentados^{7a}. É conhecido que a formação de espécies alquilperoxomolibdénio(VI) ocorre seguida de transferência, preferencialmente, do átomo de oxigénio mais distante do peróxido de alquilo do que do ligando oxo^{7b}. Está também a tornar-se claro, devido aos resultados publicados nas últimas décadas sobre complexos de Mo^{VI} e W^{VI}, que diferentes tipos de catalisadores não seguem o mesmo tipo de mecanismo, tal como alguns autores consideraram^{8,9}. No início da década de 80, Mimoun *et al.*¹⁰ assumiram que os complexos MoO₂X₂L eram transformados em Mo(O₂)₂OL₂ quando se encontravam na presença de H₂O₂, enquanto que a reacção de MoO₂X₂L com um excesso de TBHP continuou por esclarecer. É de notar que o principal agente de oxidação aplicado no processo industrial da ARCO/Halcon é o TBHP. Há então

um significativo interesse em ganhar um profundo conhecimento do mecanismo de epoxidação da reacção de $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}$ com o TBHP como agente de oxidação.

Recentemente, foi mostrado que os complexos do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3$; $\text{L} =$ ligando de azoto neutro, mono ou bidentado; $n = 1, 2$) são precursores de catalisadores para a epoxidação de olefinas na presença de TBHP¹¹⁻¹⁵. Até há relativamente pouco tempo, a maioria dos complexos organometálicos de molibdénio conhecidos eram do tipo $\text{MoO}_2\text{R}_2(\text{bipy})$ ($\text{R} =$ metilo, etilo, neopentilo, C_6H_5 , CH_2Ph , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$, etc)¹⁶⁻¹⁸, contudo, a reduzida solubilidade destes complexos imposta pelo ligando bipy limitava o número e o âmbito das investigações espectroscópicas. Nos últimos 5 anos foi desenvolvida, reprodutivelmente, a síntese de complexos Mo-Oxoalquilo com vários ligandos de azoto bidentados, incluindo bpym, e a estrutura de raios-X de $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{bpym})$ foi descrita¹¹⁻¹³. Foi ainda proposto um mecanismo para estes complexos em que o protão do oxidante HOOR é transferido para um dos átomos de oxigénio terminais e o grupo OOR^- coordena-se η^1 como o sétimo ligando ao centro de Mo^{VI} ^{19,20}, seguido-se a aproximação da olefina ao oxigénio coordenado na posição α (Esquema 2.1).



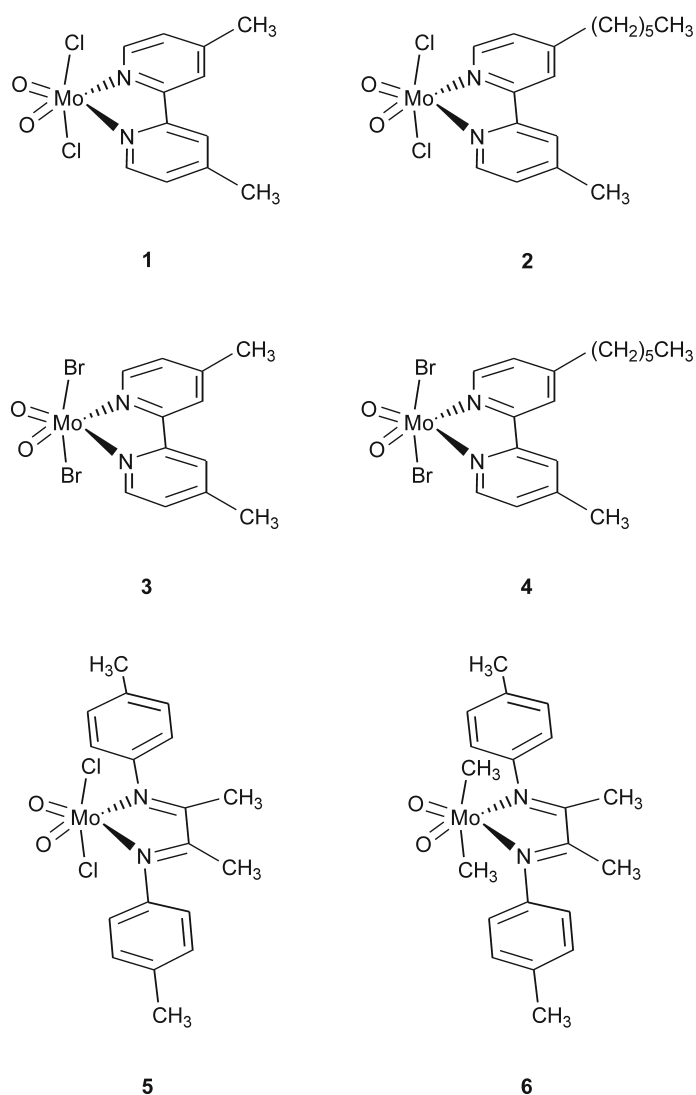
Esquema 2.1 (adaptado da ref. 19)

Contudo, os oxocomplexos de molibdénio(VI) com ligandos polipiridilo (bipy e bpym) são catalisadores pouco activos, sendo os ligandos do tipo 1,4-diazabutadieno substituídos, mais promissores²¹. Neste capítulo, descreve-se a preparação de complexos dos tipos $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3$ e $\text{L} = \text{N}, \text{N}-p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazabutadieno}$ ou

4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina ou 4-hexil-4'-metil-2,2'-bipiridina). Realizaram-se estudos catalíticos e cinéticos para a reacção do ciclo-octeno com o TBHP na presença dos complexos.

2.2- Síntese e caracterização dos catalisadores

Os oxocomplexos de molibdénio(VI) **1-4** (Esquema 2.2) foram preparados com bons rendimentos, por adição de 1 equivalente dos ligandos bidentados 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina ou 4-hexil-4'-metil-2,2'-bipiridina, à solução contendo o aducto $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{THF})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) em THF e à temperatura ambiente.



Esquema 2.2

O complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{N,N-}p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno})$ (**5**) foi preparado pelo mesmo método usando o $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ com 1 equivalente do ligando $\text{N,N-}p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno}$. Tratamento do complexo **5** com excesso de CH_3MgCl , a baixa temperatura, conduziu ao isolamento do derivado organometálico $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{N,N-}p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno})$ (**6**), com bom rendimento.

Os dados espectroscópicos destes complexos (**1-6**) não apresentaram grandes diferenças, comparativamente a outros aductos do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}$ preparados segundo o mesmo método²¹. Os complexos **1-4**, apresentam nos seus espectros de infravermelho as vibrações ν_{sim} e ν_{assim} para a unidade *cis*-dioxo na gama esperada ($940\text{-}905\text{ cm}^{-1}$)¹¹⁻¹³. Os espectros de RMN de ^{17}O em solução foram obtidos a partir dos complexos **1'-4'** (idênticos aos complexos **1-4**, mas enriquecidos com ^{17}O identificado com $^{*}\text{O}$). Estes complexos foram preparados pelo mesmo método usando o $\text{Mo}^{*}\text{O}_2\text{X}_2(\text{THF})_2$ marcados isotópicamente por adição de 1 equivalente do respectivo ligando L. Os desvios químicos para os derivados dicloro são $\delta(^{17}\text{O}) = 1005\text{ ppm}$ (**1'**) e 993 ppm (**2'**) sendo idênticos aos correspondentes para os complexos dibromo que são $\delta(^{17}\text{O}) = 1003\text{ ppm}$ (**3'**) e 994 ppm (**4'**), respectivamente. Os aductos de $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{bpym})$ também apresentam uma diferença semelhante nos desvios de RMN ^{17}O , entre os derivados cloro e bromo $\delta(^{17}\text{O}) = 997\text{ ppm}$ (Cl) e 996 ppm (Br)¹⁹. Para os complexos **1'** e **2'**, **3'** e **4'**, a diferença de 9 e 12 ppm no desvio químico de ^{17}O reflecte uma densidade electrónica ligeiramente superior nos complexos que contêm o ligando não simétrico 4-hexil-4'-metil-2,2'-bipiridina. Os espectros de RMN de ^{95}Mo em solução foram também realizados para os complexos **1-4**. As diferenças nos desvios químicos de ^{95}Mo entre o ligando bipiridina simétrico e o ligando não simétrico são relativamente pequenas. A diferença do desvio químico entre os derivados cloro e bromo é de cerca de 50 ppm. Estes resultados estão de acordo com os observados para os aductos do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ e $\text{L} = 2,2'\text{-bipiridina}, 2,2'\text{-bipirimidina}$)¹⁹.

A caracterização do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{N,N-}p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno})$ (**5**) é semelhante à de outros complexos de bis-(halogeno) dioxomolibdénio(VI) com di-iminas preparadas usando o mesmo método²¹.

No espectro de infravermelho de $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{N,N-}p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno})$ (**6**), os modos ν_{sim} e ν_{assim} de elongação da ligação $\text{Mo}=\text{O}$ são observados a 934 cm^{-1} e 907 cm^{-1} , respectivamente. Estes encontram-se desviados para menores

frequências, quando comparados com o $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{N,N-}p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno})$ (**5**), sugerindo uma ligação $\text{Mo}=\text{O}$ mais fraca. No espectro de RMN de ^1H do $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{N,N-}p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno})$ (**6**), o conjunto de sinais referentes à di-imina estão apenas ligeiramente desviados para campo mais alto, quando comparados com os resultados do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{N,N-}p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno})$ (**5**) (*vd.* Cap. 6). O desvio químico para o Mo-CH_3 apareceu a 0.82 ppm estando de acordo com os valores descritos na literatura para complexos similares^{11b}.

Os complexos **1-6** são relativamente estáveis e podem ser manipulados ao ar por breves períodos de tempo, sendo o derivado organometálico **6** bastante mais solúvel em solventes orgânicos do que os complexos **1-5**.

2.3- Epoxidação catalítica e estudos mecanísticos

Alguns complexos de dioxomolibdénio(VI) são capazes de catalisar a epoxidação de olefinas usando oxigénio molecular como oxidante, à pressão atmosférica²²⁻²⁴. Contudo, experiências preliminares mostraram que os complexos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-dimetil-2,2'-bipiridina})$ (**1**) e $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4\text{-hexil-4'-metil-2,2'-bipiridina})$ (**2**) não são activos na epoxidação do ciclo-octeno usando o oxigénio molecular à pressão atmosférica e com diclorometano, dicloroetano, acetonitrilo ou etanol como solvente, ao refluxo. Foi descrito, que solventes apróticos com elevadas constantes dieléctricas, como a dimetilformamida, favorecem a reacção de epoxidação com o oxigénio molecular²³. Este solvente foi testado, usando uma razão molar de 1% de complexo/ciclo-octeno em condições de pressão elevada (3-5 bar de pressão de oxigénio) e a 100°C, mas a conversão foi inferior a 5% ao fim de 24 horas.

Os oxocomplexos de molibdénio **1-6** apresentaram actividade na epoxidação do ciclo-octeno usando o TBHP como oxidante, a 55°C, formando-se o óxido de ciclo-octeno como único produto. A excelente selectividade pode ser, em parte, explicada pela baixa tendência que o ciclo-octeno tem para a abertura do respectivo anel epóxido²⁵. A actividade catalítica dos complexos é bastante dependente da natureza do ligando doador, de acordo com estudos prévios sobre oxocomplexos de molibdénio^{19,24}.

A conversão do ciclo-octeno foi maior na presença do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4\text{-hexil-4'-metil-2,2'-bipiridina})$ (**2**) do que com $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-dimetil-2,2'-bipiridina})$ (**1**) (actividade inicial = $248 \text{ mol mol}^{-1}_{\text{Mo}} \text{ h}^{-1}$ e $25 \text{ mol mol}^{-1}_{\text{Mo}} \text{ h}^{-1}$, respectivamente), e o

rendimento do óxido de ciclo-octeno foi *ca.* 97% após 24h, no caso de **2** enquanto que para o complexo **1** foi *ca.* 76% (Figura 2.1).

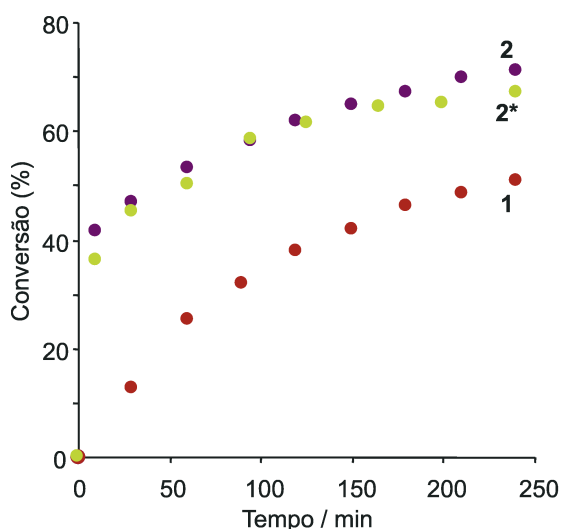
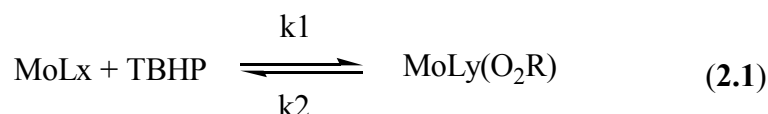


Figura 2.1: Curvas de conversão versus tempo para a epoxidação do ciclo-octeno usando o TBHP a 55°C na presença de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-dimetil-2,2'}\text{-bipiridina})$ (**1**) (●), $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4\text{-hexil-4'}\text{-metil-2,2'}\text{-bipiridina})$ (**2**) (●), e **2** juntamente com uma ratoeira de radicais (●).

No estudo da epoxidação de olefinas na presença de peróxidos com catalisadores de dioxomolibdénio(VI) é importante compreender melhor o mecanismo da transferência do átomo de oxigénio para a olefina e testar a possibilidade de regenerar o catalisador. A presença de um substituinte orgânico volumoso no ligando bipiridina pode originar a formação de um intermediário de Mo^{VI} (espécie activa oxidante) com maior impedimento estérico. O facto dos complexos **1** e **2** não oxidarem o ciclo-octeno com oxigénio molecular à pressão atmosférica, torna pouco provável a auto-oxidação da olefina, e quando a epoxidação foi levada a cabo usando o TBHP a 55°C em atmosfera de ar, não foram observados períodos de indução e a reacção não ocorreu na ausência de catalisador (Figura 2.1).

Herrmann *et al.*, referiram que para complexos do tipo MoO_2L_2 (L= 2-piridil alcoolato), pode estar envolvido um mecanismo do tipo radicalar na epoxidação de olefinas com oxigénio molecular, à pressão atmosférica²⁶. Neste trabalho, investigou-se a existência, ou não, de um mecanismo radicalar, realizando uma experiência com o complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4\text{-hexil-4'}\text{-dimetil-2,2'}\text{-bipiridina})$ (**2**) na presença de uma ratoeira de

radicais adicionada no início da reacção. Foram utilizadas quantidades equimolares de ciclo-octeno e de 2,6-di-*t*-butil-4-metil-fenol (ratoeira de radicais), em condições reaccionais idênticas às descritas no Cap. 6. Como é mostrado na Figura 2.1, as curvas cinéticas com e/ou sem ratoeira de radicais são quase sobreponíveis, sugerindo que o mecanismo da reacção não é radicalar. De acordo com alguns autores, o mecanismo das reacções de epoxidação catalisadas por molibdénio(VI) pode ser comparado com os que envolvem titânio(IV) ou vanádio(V)^{4,25}. Os mecanismos de reacção sugerem que o primeiro passo da epoxidação de um alceno é a coordenação do hidroperóxido (base de Lewis) ao centro metálico (ácido de Lewis) por meio de um átomo de oxigénio terminal, activando o peróxido para a transferência de oxigénio^{4,24}. O intermediário reactivo formado pela coordenação do TBHP aos complexos de molibdénio é do tipo alquilperóxido^{10,19}, tendo isto sido generalizado para os casos de MoO₂Cl₂(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) (**1**) e de MoO₂Cl₂(4-hexil-4'-metil-2,2'-bipiridina) (**2**) (denominados MoL_x, L_x = ligando) para a epoxidação do ciclo-octeno, nas mesmas condições reaccionais, em que o agente oxidante é MoLy(O₂R) (R= *t*-butilo), formado como está descrito na equação 2.1.

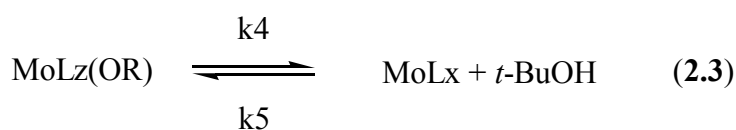


As moléculas coordenantes de TBHP podem afectar o ligando L_x de tal forma que se transforma em Ly. Kühn *et al.* mostraram que na epoxidação de complexos do tipo MoO₂Cl₂L (L = base de Lewis) com TBHP está envolvida uma espécie η^1 -alquilperoxomolibdénio hepta-coordenada, em que o protão do hidroperóxido é transferido para um dos ligandos oxo terminais¹⁹ (*vd.* Esquema 2.1).

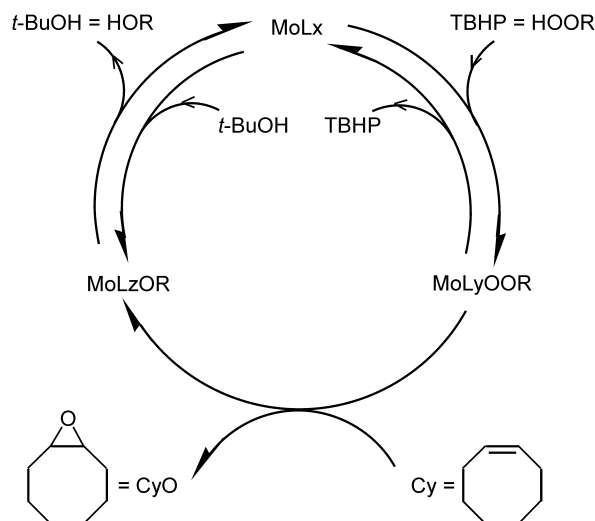
Muitos estudos mostram que as espécies de molibdénio(VI) formam com peróxidos complexos do tipo peroxo-metal num passo heterolítico, sendo estes intermediários alquilperóxidos de Mo^{VI}, que participam num ataque electrofílico à dupla ligação da olefina²⁷. Está também descrito, que para os complexos peroxo-molibdénio, a transferência de oxigénio para a olefina ocorre irreversivelmente^{4,28}. Neste trabalho, assumiu-se então que o ciclo-octeno (Cy) é oxidado, irreversivelmente, ao óxido de ciclo-octeno (CyO) por meio de MoLy(O₂R), com a formação do complexo intermediário MoLz(OR) (Equação 2.2).



Da utilização do TBHP como oxidante nesta reacção, obtém-se como sub-produto o *t*-BuOH (resultante da transferência de oxigénio do TBHP)^{28,29}. As epoxidações catalisadas por espécies de molibdénio(VI) com TBHP podem ser inibidas, pelo sub-produto *t*-BuOH cuja extensão pode estar relacionada com as constantes de equilíbrio para a formação dos complexos, catalisador/alquilperóxido e catalisador/alcóxido^{12b,30}. Isto pode explicar a diminuição da velocidade da reacção, especialmente no caso do complexo MoO₂Cl₂(4-hexil-4'-metil-2,2'-bipiridina) (**2**), que é mais activo do que o MoO₂Cl₂(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) (**1**) (Figura 2.1). Quando o *t*-BuOH foi adicionado no início da reacção em quantidades equimoleculares em relação ao ciclo-octeno e em condições reaccionais idênticas às que estão descritas no Cap. 6, a actividade inicial do MoO₂Cl₂(4-hexil-4'-metil-2,2'-bipiridina) (**2**) para a epoxidação do ciclo-octeno diminuiu cerca de 44%. Por outro lado, a eficiência do consumo de TBHP para a epoxidação do ciclo-octeno, determinado por titulação iodométrica ao fim de 240 minutos, foi *ca.* 95%. Face a estes resultados, a decomposição do TBHP pelo complexo em oxigénio e *t*-BuOH, sem oxidação do ciclo-octeno, pode ser negligenciada. É assumido que o complexo MoLz(OR) se decompõe originando *t*-BuOH e regenerando o complexo MoLx (Equação 2.3), sendo a reacção directa indicadora do comportamento catalítico, enquanto que, a reacção inversa contabiliza o referido efeito de retardamento.



Com base nesta proposta mecanística que pode ser visualizada através do Esquema 2.3, construiu-se o seguinte modelo cinético tendo em conta um reactor homogéneo.



Esquema 2.3

Para as reacções elementares descritas atrás a cinética de formação do ciclo-octeno, óxido de ciclo-octeno, TBHP, *t*-BuOH e espécies de molibdénio pode ser descrita pelas seguintes equações:

$$r_{Cy} = -k_3[MoLy(O_2R)][Cy] \quad (2.4)$$

$$r_{CyO} = k_3[MoLy(O_2R)][Cy] \quad (2.5)$$

$$r_{TBHP} = -k_1[TBHP][MoLx] + k_2[MoLy(O_2R)] \quad (2.6)$$

$$r_{t-BuOH} = k_4[MoLz(OR)] - k_5[MoLx][t-BuOH] \quad (2.7)$$

$$r_{MoLx} = -k_1[TBHP][MoLx] + k_2[MoLy(O_2R)] + k_4[MoLz(OR)] - k_5[MoLx][t-BuOH] \quad (2.8)$$

$$r_{MoLy(O_2R)} = k_1[TBHP][MoLx] - k_2[MoLy(O_2R)] - k_3[MoLy(O_2R)][Cy] \quad (2.9)$$

$$r_{MoLz(OR)} = k_3[MoLy(O_2R)][Cy] - k_4[MoLz(OR)] + k_5[MoLx][t-BuOH] \quad (2.10)$$

Supondo que $MoLx$, $MoLy(O_2R)$ e $MoLz(OR)$ são as únicas espécies metálicas formadas e que a sua concentração total em qualquer instante é igual à concentração inicial do complexo $[MoLx]_0$ temos então:

$$[MoLx]_0 = [MoLx] + [MoLy(O_2R)] + [MoLz(OR)] \quad (2.11)$$

Fazendo um balanço de massa para o reactor homogéneo de fase líquida (processo reaccional a volume constante em operação isotérmica) a seguinte equação diferencial pode ser escrita no que respeita a cada uma das espécies químicas:

$$\frac{d[P]}{dt} = r_p \quad (2.12)$$

onde P pode ser o ciclo-octeno, óxido de ciclo-octeno, TBHP, *t*-BuOH ou as espécies de molibdénio. O método de Runge-Kutta foi usado para a integração numérica e o ajuste foi realizado pelo método dos mínimos quadrados. A Figura 2.2 mostra o ajuste do modelo aos dados experimentais para a epoxidação do ciclo-octeno usando o TBHP na presença de MoO₂Cl₂(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) (**1**) ou de MoO₂Cl₂(4-hexil-4'-metil-2,2'-bipiridina) (**2**).

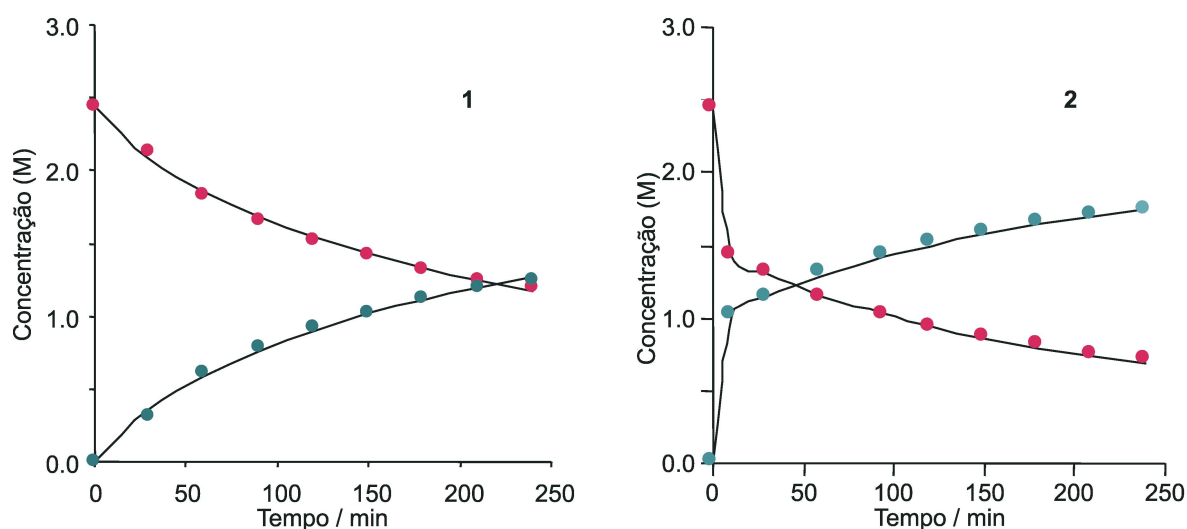


Figura 2.2: Curvas de concentração vs. tempo, do ciclo-octeno (●) e óxido de ciclo-octeno (●) para MoO₂Cl₂(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) (**1**) e MoO₂Cl₂(4-hexil-4'-metil-2,2'-bipiridina) (**2**), determinado experimentalmente (pontos) e calculado para o modelo sugerido (linhas).

Obteve-se para ambos os casos bons ajustes indicando que o mecanismo proposto para a oxidação do ciclo-octeno, baseado na análise por GC, é consistente com os dados experimentais e que as hipóteses propostas são válidas.

A epoxidação do ciclo-octeno a 55°C usando o TBHP como oxidante e decano como solvente, foi também realizada na presença dos complexos MoO₂Cl₂(N,N-*p*-toluol-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno) (**5**) ou MoO₂(CH₃)₂(N,N-*p*-toluol-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno) (**6**) (razão molar de substrato:oxidante:catalisador de 100:153:1), conduzindo ao óxido de ciclo-octeno como único produto. Experiências de controlo confirmaram que não ocorreu reacção na ausência do catalisador. O perfil das curvas

cinéticas obtidas para os compostos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{N},\text{N}-p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno})$ (**5**) e $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{N},\text{N}-p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno})$ (**6**), são típicos de complexos do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ usados como catalisadores de epoxidação na presença de TBHP¹¹⁻¹³.

Inicialmente, a reacção foi rápida indicando que a espécie oxidante activa formou-se logo após a adição do peróxido ao meio reaccional. Progressivamente, a velocidade da reacção diminuiu, o que pode resultar da formação de *t*-BuOH que compete com o TBHP na coordenação ao centro de Mo^{VI} ^{19,20}.

A velocidade de reacção para a oxidação do ciclo-octeno foi praticamente a mesma para ambos os catalisadores **5** e **6** sendo as actividades iniciais de 179 e 174 $\text{mol mol}^{-1}\text{Mo h}^{-1}$, respectivamente. Ambos os catalisadores, produziram o óxido de ciclo-octeno com 100% de rendimento após quatro horas (Figura 2.3).

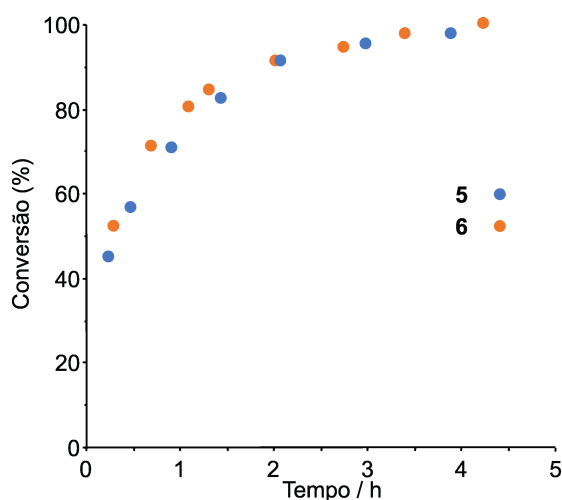


Figura 2.3: Curva cinética da epoxidação do ciclo-octeno (com TBHP em decano), catalisada pelos compostos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{N},\text{N}-p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno})$ (**5**) (●) e $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{N},\text{N}-p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno})$ (**6**) (●).

Estes resultados não estão concordantes com alguns dados da literatura, para aductos de base de Lewis dos fragmentos MoO_2X_2 e WO_2X_2 . Segundo a literatura, para um determinado ligando L, os complexos halogenados eram mais activos do que os derivados metilo para a epoxidação do ciclo-octeno sob condições reaccionais idênticas às usadas neste trabalho^{19,24}. Os estudos cinéticos levados a cabo para alguns destes compostos mostraram que a formação do catalisador $\text{MoL}_y(\text{O}_2\text{R})$ é o passo limitante da reacção²⁴. O composto $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{N},\text{N}-p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno})$ (**6**) é bastante mais

activo do que o $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{N,N-}p\text{-toloíl-1,4-diazabutadieno})$, o qual produziu apenas 55% de óxido de ciclo-octeno após 4 horas de reacção^{11b}. A diferença entre estes dois compostos é que este último apresenta um ligando DAB não substituído, enquanto que o composto $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{N,N-}p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno})$ (**6**) possui um ligando DAB alquilado. As diferenças na actividade catalítica podem ser devidas a efeitos electrónicos, pois os ligandos DAB não substituídos são mais electro-atractores do que os seus homólogos C-alkilados originando uma menor densidade electrónica à volta do centro de Mo^{VI} . Desta forma, e considerando o mesmo mecanismo de reacção para ambos os sistemas catalíticos, seria de esperar que o TBHP coordena-se mais rapidamente ao complexo $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{N,N-}p\text{-toloíl-1,4-diazabutadieno})$ do que ao complexo $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{N,N-}p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno})$ (**6**), conduzindo a uma formação mais rápida da espécie oxidante activa, responsável pela epoxidação. De acordo com isto, se a formação do catalisador for o passo limitante da reacção para ambos os sistemas, então seria de esperar uma velocidade de epoxidação mais elevada para o composto $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{N,N-}p\text{-toloíl-1,4-diazabutadieno})$ do que para o $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{N,N-}p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno})$ (**6**), o que não é o caso.

Por outro lado, é de realçar que a capacidade aceitadora- π mais elevada do complexo $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{N,N-}p\text{-toloíl-1,4-diazabutadieno})$ em comparação com $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{N,N-}p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno})$ (**6**) pode aumentar a competição do *t*-BuOH vs. TBHP na coordenação ao centro metálico, diminuindo a velocidade da reacção. Pequenas diferenças de solubilidade entre estes complexos, podem também afectar a velocidade da reacção.

Para o sistema catalítico contendo o composto **6** e usando TBHP em meio aquoso (70% em massa), em vez da solução de decano, verificou-se uma diminuição significativa da velocidade inicial da reacção (para $51 \text{ mol mol}^{-1}_{\text{Mo}} \text{ h}^{-1}$). Isto pode ser devido ao facto do catalisador precursor se dissolver por completo na solução de decano, e ser pouco solúvel num sistema líquido bifásico (aquoso/orgânico). Além disso, a água é um solvente fortemente coordenante, que pode desactivar o catalisador. Com peróxido de hidrogénio aquoso (30%), a conversão do ciclo-octeno foi menor do que 1%. A epoxidação do ciclo-octeno catalisada pelo complexo **6** usando o TBHP em decano foi subsequentemente estudada em maior detalhe incluindo uma avaliação da estabilidade do catalisador, tendo

também sido medida a actividade catalítica em função de vários factores: temperatura da reacção e concentrações iniciais de catalisador, ciclo-octeno e TBHP.

Sabe-se que a elevada reactividade do fragmento $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2$ é estabilizada por ligandos bidentados quelantes. A formação de metano durante a reacção de epoxidação com $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{N},\text{N}-p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno})$ (**6**) foi verificada pela análise da fase gasosa num reactor fechado. Não foi detectada a presença de metano, sugerindo que as ligações Mo-CH_3 do complexo são quimicamente estáveis sob determinadas condições reaccionais específicas. O catalisador foi também usado num segundo ciclo reaccional, ao ar e a 35°C , após adição de 3.6 mmol de substrato à mistura reaccional do primeiro ciclo e ao fim de 24 horas (Figura 2.4). A reacção de epoxidação do ciclo-octeno no segundo ciclo ocorreu a uma menor velocidade.

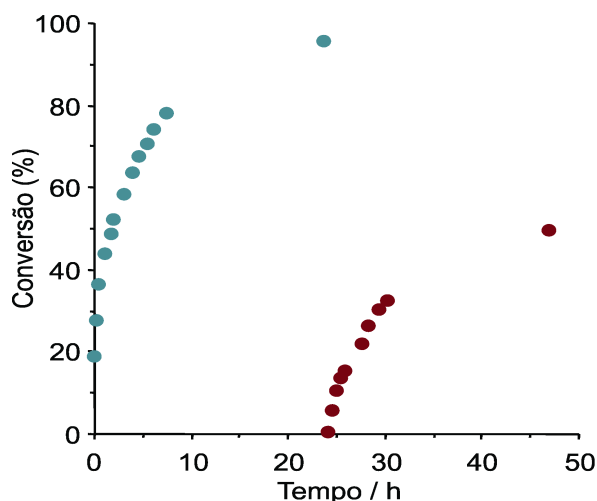


Figura 2.4: Curva cinética da epoxidação do ciclo-octeno com o composto $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{N},\text{N}-p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno})$ (**6**). Para o primeiro (●) e segundo (●) ciclos reaccionais com nova adição de substrato às 24 horas.

De acordo com o mecanismo proposto anteriormente (Esquema 2.3), a redução da actividade foi, provavelmente, devida a uma menor concentração de TBHP e à presença de *t*-BuOH, formado durante o primeiro ciclo reaccional. Não foi detectado TBHP, por métodos de titulação iodométricos, após 50 horas, e o número de moles convertidas de ciclo-octeno foi, aproximadamente, igual à quantidade de peróxido adicionado no início da reacção. Estes resultados confirmam, a elevada eficiência do TBHP na epoxidação neste

tipo de complexos. Foi levado a cabo um estudo paralelo, fazendo a reacção a 55°C tendo sido obtidos resultados semelhantes.

A epoxidação do ciclo-octeno com o TBHP em decano, catalisada pelo composto **6**, foi estudada no intervalo de temperaturas, entre 35-75°C. A selectividade para o óxido de ciclo-octeno não se alterou e a velocidade inicial da reacção aumentou com o aumento de temperatura. Para todas as experiências, após algum tempo a reacção de epoxidação foi completa. A energia de activação efectiva foi estimada, a partir do declive do gráfico de Arrhenius a uma concentração fixa de ciclo-octeno ($R^2 = 0.9904$), dando *ca.* 9 kcal mol⁻¹.

O estudo cinético da oxidação do ciclo-octeno na presença de **6**, foi realizado usando o método das velocidades iniciais para determinar a ordem da reacção. A dependência da velocidade de reacção, com a concentração do ciclo-octeno foi estudada a 55°C, variando a quantidade inicial de ciclo-octeno (n_i) de 1.4 mmol a 4.6 mmol (relação molar de substrato:oxidante: catalisador de (39-128):153:1), Figura 2.5. Dentro desta gama de composições, a velocidade inicial da reacção ($-r_0$) exibiu uma dependência de primeira ordem em relação à concentração inicial do ciclo-octeno, determinada a partir da representação de $-r_0$ em função de n_i (Figura 2.5).

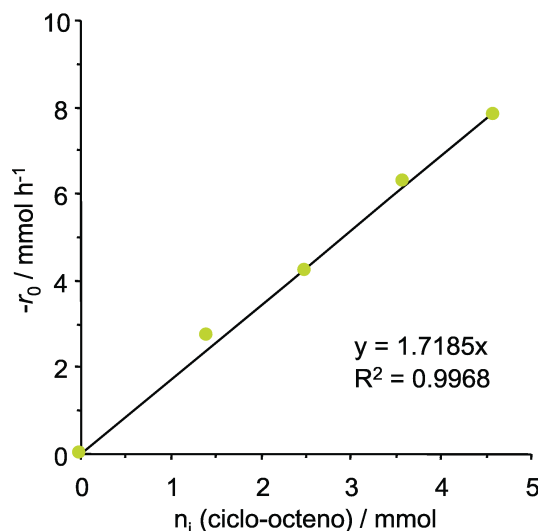


Figura 2.5: Dependência da velocidade inicial da epoxidação do ciclo-octeno (com o TBHP em decano), catalisado pelo composto $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2$ (N,N-*p*-toloil-2,3-dimetil-1,4 diazobutadieno) (**6**), em função da quantidade inicial do ciclo-octeno.

O efeito da quantidade de oxidante na conversão, foi também estudado, não tendo ocorrido reacção de epoxidação na ausência de TBHP a 55°C. A Figura 2.6 mostra que a

velocidade inicial da reacção ($-r_0$) aumenta com o aumento da concentração de TBHP. Todos os ensaios deram 100% conversão após algum tempo. Numa escala logarítmica esta dependência é linear com um declive de 0.67, correspondendo à ordem de reacção em relação à concentração de TBHP.

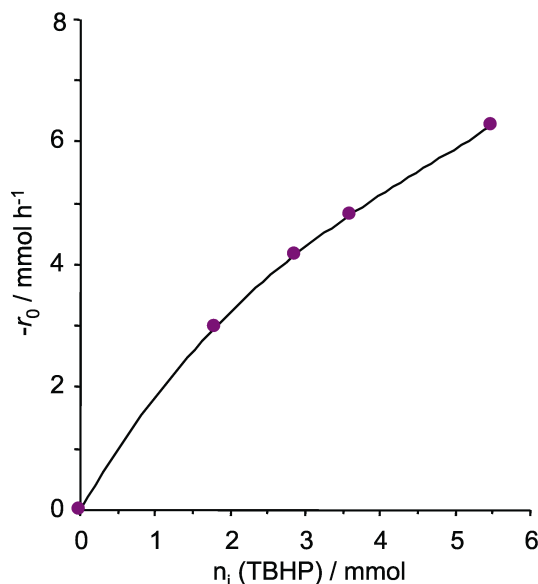


Figura 2.6: Dependência da velocidade inicial da epoxidação do ciclo-octeno (com o TBHP em decano), catalisada pelo composto $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{N},\text{N}-p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno})$ (**6**), em função da quantidade inicial de peróxido.

Este valor da ordem de reacção, indica, que a oxidação do ciclo-octeno $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{N},\text{N}-p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno})$ (**6**), é um processo complexo, que inclui várias reacções elementares simultâneas e consecutivas, estando de acordo com as considerações efectuadas anteriormente, para o mecanismo da reacção da oxidação do ciclo-octeno. É possível que o aumento da concentração do TBHP, aumente a razão molar TBHP/ $t\text{-BuOH}$ na reacção, aumentando a diferença entre a quantidade de espécies oxidantes activas (formadas a partir do TBHP) e de espécies inactivas (formadas a partir do $t\text{-BuOH}$), explicando então a elevada actividade catalítica para a oxidação do ciclo-octeno.

A figura 2.7 mostra a relação entre a velocidade inicial da reacção ($-r_0$) e a concentração inicial do catalisador. A velocidade de oxidação aumenta, linearmente, com a quantidade inicial de catalisador até um valor de *ca.* 36 μmol . Acima desta concentração a velocidade inicial da reacção mantém-se praticamente constante. Para concentrações de

complexo mais elevadas, é possível que ocorra a decomposição do TBHP em *t*-BuOH e oxigénio molecular. Por outro lado, podem também surgir problemas de solubilidade referentes ao catalisador.

Estes resultados indicam que a reacção global da oxidação do ciclo-octeno depende da concentração de substrato, de TBHP e do complexo, sendo improvável que para este sistema reaccional o passo limitante da velocidade da reacção seja a formação do catalisador.

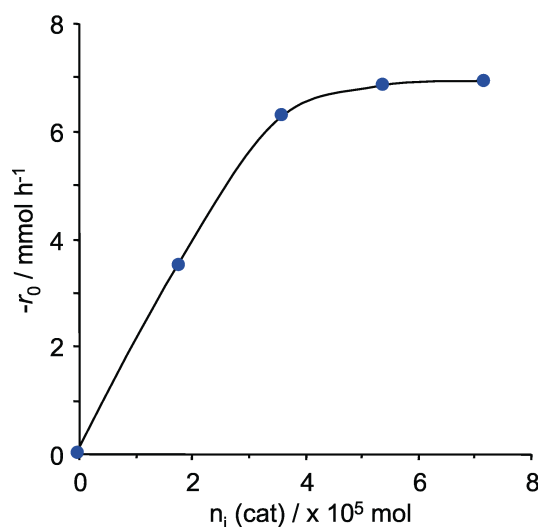


Figura 2.7: Dependência da velocidade inicial na epoxidação do ciclo-octeno (com o TBHP em decano), catalisado pelo composto $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2$ (N_3N -*p*-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno) (**6**), em função da quantidade inicial de catalisador.

2.4- Estudos Cinéticos por UV/Vis da formação do catalisador $\text{MoLy}(\text{O}_2\text{R})$

A cinética da reacção de MoLx com o TBHP em decano, foi estudada usando a espectroscopia de UV/Vis para determinar as constantes de equilíbrio e as constantes cinéticas para este passo.

Determinação das constantes de equilíbrio

Os gráficos de absorvância em função da concentração para as soluções dos complexos $\text{MoO}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dimetil-2,2'\text{-bipiridina) (3)}$ e $\text{MoO}_2\text{Br}_2(4\text{-hexil-4'\text{-metil-2,2'\text{-bipiridina) (4)}$ com TBHP, aumentam continuamente à medida que é adicionado mais TBHP, até atingirem um patamar (Figura 2.8). Para esta reacção, assumiu-se a formação de

um aducto $\text{MoLy}(\text{O}_2\text{R})$, em equilíbrio com o MoLx e TBHP iniciais (Equação 2.1). As alterações na absorvância, devidas ao consumo de MoLx e formação do aducto $\text{MoLy}(\text{O}_2\text{R})$, podem ser expressas pela equação 2.13, assumindo que o percurso óptico da radiação é 1 cm.

$$\text{Abs} = \varepsilon_1[\text{MoLx}] + \varepsilon_2[\text{MoLy}(\text{O}_2\text{R})] \quad (2.13)$$

onde ε_1 e ε_2 são, respectivamente, as absorvidades molares para os aductos MoLx e $\text{MoLy}(\text{O}_2\text{R})$. Substituindo a constante de equilíbrio (K_{eq}) para a formação do aducto $\text{MoLy}(\text{O}_2\text{R})$ na equação 2.13 e usando o balanço molar do molibdénio $[\text{Mo}]_{\text{T}} = [\text{MoLx}] + [\text{MoLy}(\text{O}_2\text{R})]$, obtém-se a equação 2.14:

$$\frac{\text{Abs}}{[\text{Mo}]_{\text{T}}} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 K_{\text{eq}} [\text{TBHP}]}{1 + K_{\text{eq}} [\text{TBHP}]} \quad (2.14)$$

Os valores K_{eq} foram obtidos com uma concentração constante de MoLx e numa gama de concentrações de TBHP entre 5.0-50 mM a 25°C e 55°C. Os dados foram ajustados à equação 2.14 conforme mostram a Figura 2.8 para obtenção dos valores das constantes de equilíbrio (K_{eq}), Tabela 2.1. A linha sólida que se observa no gráfico é o cálculo da absorvância usando a equação 2.14 com os valores de $K_{\text{eq}} = 123 \text{ M}^{-1}$, $\varepsilon_1 = 4.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e $\varepsilon_2 = 7.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

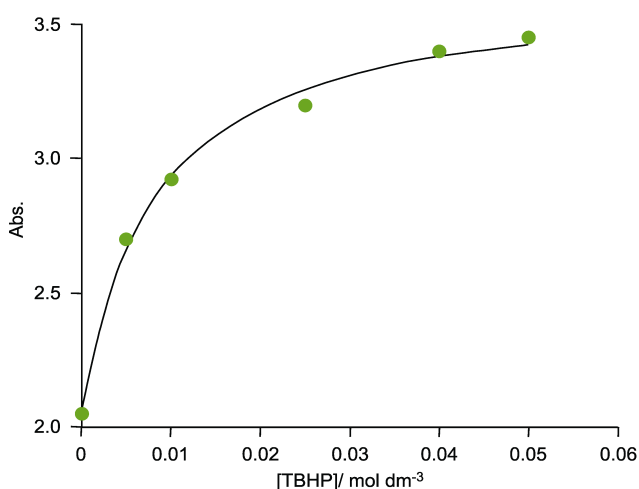


Figura 2.8: Gráfico de absorvância a 300 nm da mistura do TBHP com o $\text{MoO}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dimetil-2,2'\text{-bipiridina)} (3)$ em equilíbrio em função de $[\text{TBHP}]$ e $[\text{Mo}]_{\text{T}} = 0.5 \text{ mM}$ em acetonitrilo a 25°C.

Tabela 2.1: Constantes de equilíbrio e constantes cinéticas para as reacções dos complexos de Mo^{VI} **2**, **3** e **4** com TBHP.

Complexo	$K_{eq}(M^{-1})$	$k_1/L\ mol^{-1}\ s^{-1}$	$\Delta H^\ddagger/kJ\ mol^{-1}$	$\Delta S^\ddagger/J\ (mol\cdot K)^{-1}$
2	—	$(1.5\pm 0.3)\times 10^{-4}\ ^a$ $(1.7\pm 0.4)\times 10^{-3}\ ^b$	80±2	-76±32
3	123±19 ^a 482±34 ^b	0.043±0.005 ^a 0.25±0.02 ^b	65.7±6.0	-39±5
4	16±7 ^a	0.059±0.008 ^a 0.47±0.06 ^b	49.0±4.2	-96±13

^a a 25°C. ^b a 55°C.

Estudos cinéticos da formação do catalisador

A constante cinética, k_1 para a reacção dos complexos **2**, **3**, ou **4** com TBHP foi determinada pelo método das velocidades iniciais. Em ambos os casos, a concentração do complexo foi de 0.5 mM e o TBHP foi adicionado em excesso (pelo menos 10 vezes).

As velocidades iniciais foram calculadas a partir da variação da absorvância inicial, das curvas de absorvância, em função do tempo baseadas na equação 2.15,

$$v_i = \frac{\Delta Abs_i}{\Delta t \cdot b \cdot \Delta \epsilon} \quad (2.15)$$

onde ΔAbs_i é a variação da absorvância inicial, Δt é o intervalo de tempo, $\Delta \epsilon$ é a diferença das absorvidades molares do complexo inicial e do catalisador MoLy(O₂R), e b é o percurso óptico da radiação. A variação da velocidade inicial com a concentração do TBHP é apresentada na Figura 2.9 para o complexo MoO₂Br₂(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) (**3**) a 55°C. As constantes cinéticas, k_1 , foram calculadas a partir do declive da equação, velocidade = $k_1[MoLx][TBHP]$, onde o declive $k_a = k_1[MoLx]$. Os valores das constantes k_1 , obtidos por este método, estão apresentadas na Tabela 2.1.

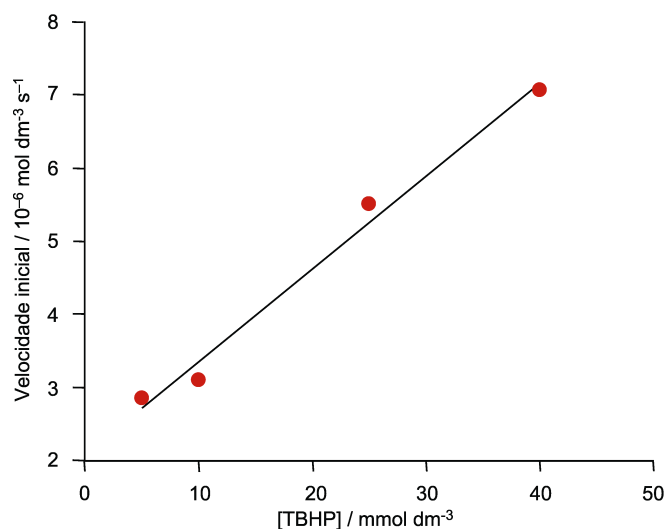


Figura 2.9: Variação da velocidade inicial com [TBHP] para a reacção de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dimetil-2,2'}\text{-bipiridina})$ (**3**) (0.5 mM) e TBHP em acetonitrilo a 55°C. A linha sólida representa um ajuste linear dos dados experimentais com um declive = $k_1[\mathbf{3}] = 1.25 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Estudou-se o efeito da temperatura, para o intervalo entre 20-60°C na formação do catalisador, no caso das reacções dos complexos **1-4** com o TBHP. Os resultados experimentais mostraram que as velocidades de reacção aumentam com o aumento de temperatura. Para o complexo $\text{MoO}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dimetil-2,2'}\text{-bipiridina})$ (**3**) representando os valores de $\ln(k_1/T)$ em função de $1/T$, onde k_1 é a constante cinética para a reacção do complexo de molibdénio com o TBHP, permiti-nos calcular os parâmetros de activação ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger (Tabela 2.1, Figura 2.10), a partir do declive (-7.9) e da ordenada na origem (19.0) baseado na equação $\ln(k_1/T) = 23.76 + \Delta S^\ddagger/R - \Delta H^\ddagger/R(1/T)$.

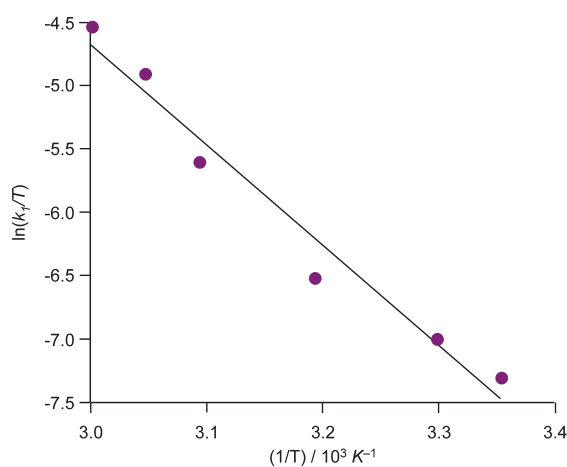


Figura 2.10: Gráfico de $\ln(k_1/T)$ em função de $1/T$ para a formação do catalisador na reacção do $\text{MoO}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dimetil-2,2'}\text{-bipiridina})$ (**3**) com o TBHP em acetonitrilo.

Todos os valores de ΔS^\ddagger obtidos para a formação do catalisador neste estudo apresentam valores negativos, indicando que a formação do catalisador está associada a uma diminuição da entropia. Estes resultados apoiam a existência de um mecanismo associativo em que há formação de um intermediário hepta-coordenado. A tendência dos valores de ΔH^\ddagger segue a tendência das constantes cinéticas, para a formação do catalisador, que apresenta a seguinte ordem **4** > **3** > **2**. Também os valores de ΔH^\ddagger estão de acordo com os obtidos para complexos de tungsténio²⁴. Contudo, no caso dos complexos de molibdénio os valores de ΔH^\ddagger são menores, o que permite explicar a maior actividade dos catalisadores de molibdénio em comparação com os de tungsténio.

Estudou-se ainda, a cinética da reacção do catalisador precursor $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{N,N-}p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno})$ (**5**) com TBHP por espectroscopia de UV/Vis, tal como está descrito no Cap. 6 pelo método do isolamento. A cinética da formação do complexo doador de oxigénio, $\text{MoLy}(\text{O}_2\text{R})$, mostra que a reacção é de primeira ordem em relação ao complexo precursor, MoLx , e ao doador de oxigénio, TBHP. As constantes cinéticas foram determinadas pelo ajuste dos dados da curva de absorvância *vs.* tempo, usando a equação

$$A_t = A_\infty (1 - e^{-k_a t}) + \text{desfasamento} + L * t \quad (2.17)$$

em que A_t e A_∞ são a absorvância ao tempo t e no final da reacção, respectivamente, o desfasamento é o valor da absorvância a $t = 0$ s, e o parâmetro L tem em consideração um pequeno desvio observado para os dados de absorvância *vs.* tempo, no fim da reacção. A Figura 2.11 mostra, um ajuste típico aos resultados experimentais usando a equação 2.17.

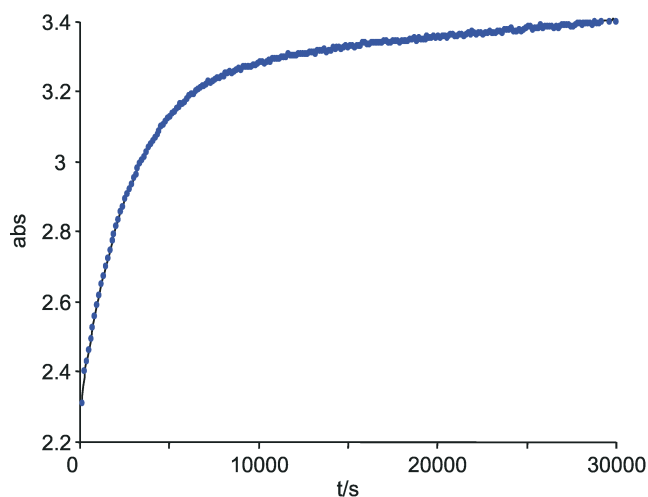


Figura 2.11: Absorvância em função do tempo ($\lambda=300$ nm) para a reacção do $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{N},\text{N}-p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno})$ (**5**) com o TBHP.

As constantes k_a estão sumariadas na Tabela 2.2.

TABELA 2.2: Constantes aparentes k_a a diferentes valores de [TBHP].

$10^2[\text{TBHP}]/\text{mol dm}^{-3}$	$10^4 k_a/\text{s}^{-1}$
0.5	2.06 ± 0.02
1.0	3.63 ± 0.01
2.5	10.0 ± 0.1
4.0	12.4 ± 0.2
5.0	16.0 ± 0.2

O ajuste aos valores obtidos de k_2 vs. concentração do doador de oxigénio mostra uma clara dependência de primeira ordem em relação à concentração do TBHP e uma constante cinética k_1 de $3.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Figura 2.12). Esta constante de velocidade é pelo menos 3 ordens de grandeza superior à determinada para o complexo de tungsténio $\text{WO}_2\text{Cl}_2[4,4'\text{-di-}t\text{-butil-2,2'\text{-bipiridina}]^{24}$.

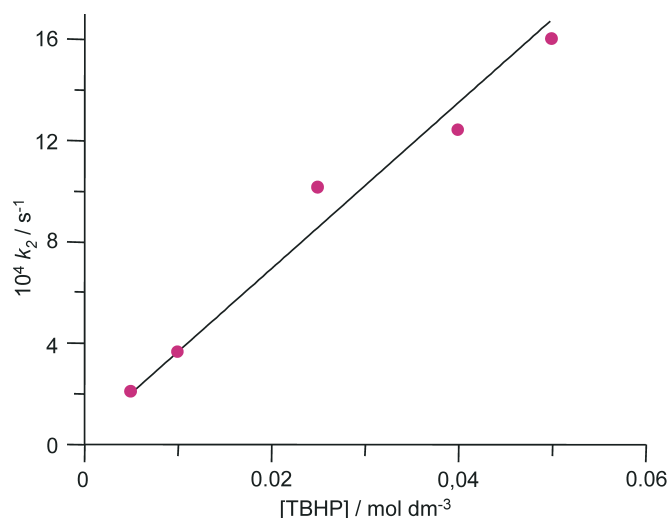


Figura 2.12: Constante aparente k_a vs. [TBHP] a 25°C em acetonitrilo com menos de 1% de decano.

A actividade catalítica do complexo de molibdénio $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{N},\text{N}-p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno})$ (**5**) é também consideravelmente maior do que a do complexo de tungsténio para a mesma reacção em causa, a epoxidação do ciclo-octeno. A maior reactividade dos complexos de Mo^{VI} comparativamente aos análogos de W^{VI} , pode ser atribuída à maior velocidade de formação do complexo metálico-doador de oxigénio e de transferência de oxigénio para a dupla ligação da olefina.

Os parâmetros de activação para a formação do catalisador foram determinados a partir dos dados cinéticos obtidos no intervalo de temperaturas entre os 25-60°C (Tabela 2.3).

Tabela 2.3: Constantes de velocidade de segunda ordem, k_I , a diferentes temperaturas.

$T/^{\circ}\text{C}$	$10k_I/\text{mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ s}^{-1}$
25	0.330
40	0.880
50	1.40
60	3.00

A Figura 2.13 mostra a variação das constantes cinéticas, k_I , em função de $1/T$, dada pela representação linear da equação de Eyring, permitindo obter os valores de $\Delta H^{\ddagger} = 48 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^{\ddagger} = 112 \pm 10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Estes resultados suportam a formação de um aducto entre o doador de oxigénio e o centro metálico, $\text{MoLy}(\text{O}_2\text{R})$.

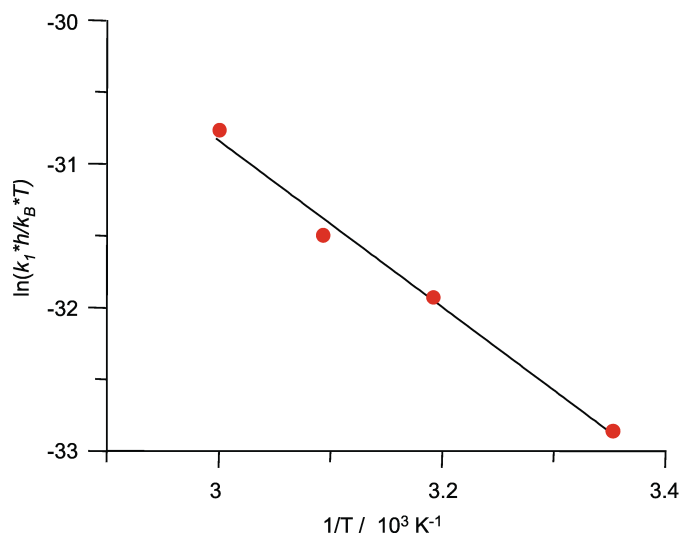


Figura 2.13: Representação linear da equação de Eyring para as constantes cinéticas k_1 .

Os valores numéricos dos parâmetros de activação são semelhantes aos obtidos por Kühn *et al.*²⁴ para os complexos de tungsténio $\text{WO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2(4,4'\text{-di-}t\text{-butil-2,2'\text{-bipiridina})$.

Estes resultados sugerem que as diferenças entre a actividade catalítica destes complexos, está relacionada com a velocidade de transferência de oxigénio do catalisador para o substrato.

Tentativas para realizar medidas cinéticas, similares, para o complexo $\text{MoO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{N},\text{N-}p\text{-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno})$ (**6**) foram levadas a cabo, mas mostraram-se infrutíferas uma vez que não foi possível ajustar o modelo às curvas cinéticas de absorvância *vs.* tempo.

2.5- Conclusões

Os resultados obtidos neste capítulo, permitiram elucidar um pouco mais acerca do que é conhecido sobre o mecanismo de epoxidação de olefinas, catalisada por óxidos de molibdénio(VI). Em particular, verificou-se que a velocidade de reacção não é, alterada quando esta ocorre na presença de uma ratoeira de radicais, levando a crer que não envolve um mecanismo radicalar. Isto contrasta com os resultados descritos, previamente, para a epoxidação de olefinas com oxigénio molecular na presença de complexos do tipo MoO_2L_2 ($\text{L} = 2\text{-piridil alcoolato}$)¹⁵. Os valores de ΔS^\ddagger obtidos para os complexos **1-4** são negativos indicando que a formação do catalisador está associada a uma diminuição da

entropia. Estes resultados suportam a existência de um intermediário hepta-coordenado. Foi ainda possível constatar que para os complexos contendo os mesmos ligandos halogéneo, os derivados hexilo-Bipy são mais activos do que os correspondentes derivados dimetilo-Bipy.

Para os complexos com as di-iminas (**5** e **6**) os resultados catalíticos foram superiores aos obtidos para os complexos **1-4**.

2.6- Bibliografia

1. (a) J. M. Berg, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 925 (1985); (b) J. P. Caradonna, E. W. Harlan, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7856 (1986).
2. (a) P. Palanca, T. Picher, V. Sanz, P. Gómez-Romero, E. Llopis, A. Domenech, A. Cervilla, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 531 (1990); (b) S. B. Kumar, M. J. Chaudhury, *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2169 (1991).
3. (a) F. J. Feher, K. Rahimian, T. A. Budzichowski, J. W. Ziller, *Organometallics*, **14**, 3920 (1995); (b) U. Piarulli, D. N. Williams, C. Floriani, G. Gervasio, D. Viterbo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3329 (1995).
4. (a) K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.*, **89**, 431 (1989); (b) M. H. Dickman, M. T. Pope, *Chem. Rev.*, **94**, 569 (1994).
5. (a) M. N. Sheng, G. J. Zajaczek, ARCO, GB 1.136.923, (1968); (b) J. Kollar, Halcon, US 3.350.422, US 3.351.635, (1967).
6. (a) H. Mimoun, I. Seree de Roch, L. Sajus, *Tetrahedron* **26**, 37 (1970); (b) K. B. Sharpless, J. M. Townsend, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 295 (1972).
7. (a) I. V. Yudanov, C. Di Valentin, P. Gisdakis, N. Rösch, *J. Mol. Catal.*, **158**, 189 (2000); (b) J. M. Mitchell, N. S. Finney, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 862 (2001).
8. (a) A. Hroch, G. Gemmecker, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1107 (2000); (b) G. Wahl, D. Kleinhenz, A. Schorm, J. Sundermeyer, R. Stowasser, C. Rummey, G. Bringmann, C. Fickert, W. Kiefer, *Chem. Eur. J.*, **5**, 3237 (1999).
9. R. A. Sheldon, In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Ed. por B. Cornils, W. A. Herrmann, VCH: Weinheim, New York, Vol. **1**, (1996).

10. P. Chaumette, H. Mimoun, L. Saussine, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Organomet. Chem.*, **250**, 291 (1983).
11. (a) F. E. Kühn, E. Herdtweck, J. J. Haider, W. A. Herrmann, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, C. C. Romão, *J. Organomet. Chem.*, **583**, 3 (1999); (b) A. D. Lopes, Tese de doutoramento ITQB/Universidade Nova de Lisboa, 1999.
12. (a) F. E. Kühn, A. M. Santos, A. D. Lopes, I. S. Gonçalves, E. Herdtweck, C. C. Romão, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **164**, 25 (2000); (b) F. E. Kühn, A. M. Santos, A. D. Lopes, I. S. Gonçalves, J. E. Rodríguez-Borges, M. Pillinger, C. C. Romão, *J. Organomet. Chem.*, **621**, 207 (2001).
13. (a) A. M. Santos, F. E. Kühn, K. Bruus-Jensen, I. Lucas, C. C. Romão, E. Herdtweck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1332 (2001); (b) I. S. Gonçalves, C. C. Romão, A. M. Santos, A. D. Lopes, J. E. Rodrigues-Borges, M. Pillinger, P. Ferreira, F. E. Kühn, J. Rocha, *J. Organomet. Chem.*, **626**, 1 (2001).
14. (a) W. A. Herrmann, J. J. Haider, J. Fridgen, G. M. Lobmaier, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.*, **603**, 69 (2000); (b) S. Bellemin-Laponnaz, K. S. Coleman, P. Dierkes, J. -P. Masson, J. A. Osborn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1645 (2000).
15. A. A. Valente, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, J. E. Rodríguez-Borges, M. Pillinger, C. C. Romão, J. Rocha, X. García-Mera, *New J. Chem.*, **25**, 959 (2001).
16. (a) G. N. Schrauzer, L. A. Hughes, N. Strampach, P. R. Robinson, E. O. Schlemper, *Organometallics*, **1**, 44 (1982); (b) G. N. Schrauzer, E. O. Schlemper, N. H. Liu, Q. Wang, K. Rubin, X. Zhang, X. Long, C. S. Chin, *Organometallics*, **5**, 2452 (1986).
17. (a) G. N. Schrauzer, L. A. Hughes, N. Strampach, F. Ross, D. Ross, E. O. Schlemper, *Organometallics*, **2**, 481 (1983); (b) G. N. Schrauzer, X. Zhang, N. H. Liu, E. O. Schlemper, *Organometallics*, **7**, 279 (1988).
18. (a) G. N. Schrauzer, L. A. Hughes, E. O. Schlemper, F. Ross, D. Ross, *Organometallics*, **2**, 1163 (1983); (b) H. Teruel, N. Romero, I. Henriquez, *Transition Met. Chem.*, **20**, 426 (1995).
19. F. E. Kühn, M. Groarke, É. Bencze, E. Herdtweck, A. Prazeres, A. M. Santos, M. J. Calhorda, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, M. Pillinger, *Chem. Eur. J.*, **8**, 2370 (2002).
20. M. Groarke, I. S. Gonçalves, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.*, **649**, 108 (2002).

21. F. E. Kühn, A. D. Lopes, A. M. Santos, E. Herdtweck, J. J. Haider, C. C. Romão, A. G. Santos, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **151**, 147 (2000).
22. S. N. Rao, K. N. Munshi, N. N. Rao, *J. Mol. Catal.*, **145**, 203 (1999).
23. S. N. Rao, K. N. Munshi, N. N. Rao, *J. Mol. Catal.*, **156**, 205 (2000).
24. F. E. Kühn, W.-M. Xue, A. Al-Ajlouni, A. M. Santos, S. L. Zang, C. C. Romao, G. Eickerling, E. Herdtweck, *Inorg. Chem.*, **41**, 4468 (2002).
25. W. R. Thiel, J. Eppinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1737 (1995).
26. W. A. Herrmann, G. M. Lobmaier, T. Priermeier, M. R. Mattner, B. Scharbert, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **117**, 455 (1997).
27. W. R. Thiel, J. Eppinger, *Chem. Eur. J.*, **3**, 696 (1997).
28. W. R. Thiel, *J. Mol. Catal.*, **117**, 449 (1997).
29. G. Barea, A. Lledos, F. Maseras, Y. Jean, *Inorg. Chem.*, **37**, 3321 (1998).
30. A. O. Chong, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, **42**, 1587 (1977).

Capítulo 3

Heterogeneização de espécies $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{THF})_2$ (X = Cl, Br) na superfície do MCM-41

Capítulo 3	61
3.1- Introdução	63
3.2- Síntese dos materiais	65
3.3- Caracterização dos materiais no estado sólido	66
<i>Difracção de raios-X de pós</i>	66
<i>Isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de azoto</i>	67
<i>Espectroscopia vibracional</i>	69
<i>Espectroscopia de RMN de ^{13}C e ^{29}Si</i>	70
<i>Estudos de EXAFS</i>	72
3.4- Epoxidação catalítica	80
3.5- Oxidação catalítica de álcoois	84
3.6- Conclusões	87
3.7- Bibliografia	90

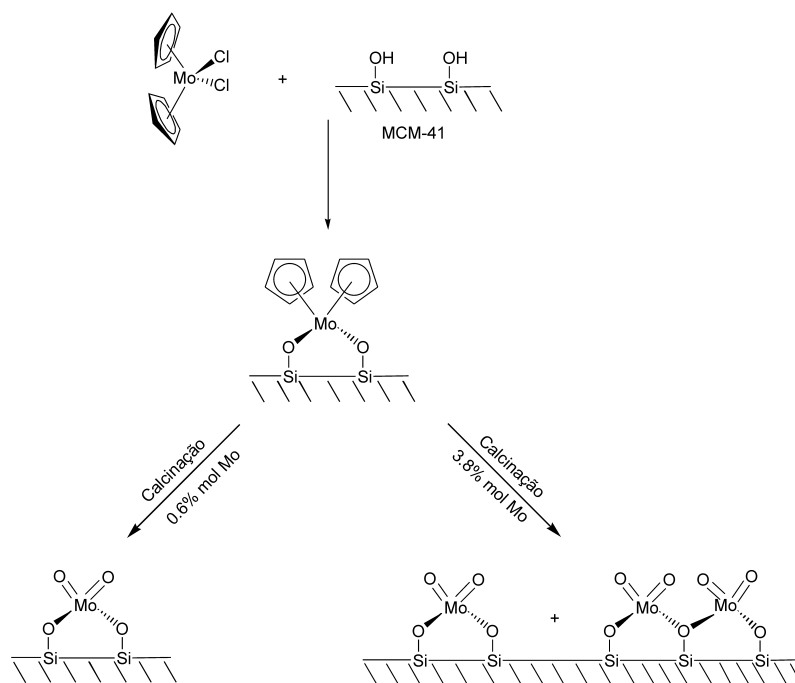
3.1- Introdução

Uma das reacções mais importante para a produção de compostos de grande interesse industrial é a epoxidação de olefinas. As epoxidações de etileno e propileno, por exemplo, são responsáveis pela obtenção de mais de 11 milhões de toneladas dos respectivos epóxidos, por ano. Catalisadores tanto homogéneos (compostos de molibdénio) como heterogéneos (titânio(IV)/sílica) e hidroperóxidos de alquilo como oxidantes são usados na produção do óxido de propileno¹. A aplicação de catalisadores homogéneos é limitada pelos custos dos catalisadores, bem como pela dificuldade em separá-los no final da reacção. Portanto, um dos grandes desafios da indústria química é o desenvolvimento de catalisadores heterogéneos para a epoxidação de olefinas. Com este objectivo procuraram-se novos materiais que permitissem suportar espécies activas. A investigação destes materiais, levou-nos a estruturas que apresentam diâmetros de poros extravagantes tais como a VPI-5², a cloverite³ e a JDF-20⁴, todas com poros entre 10 e 20 Å, em relação a outros materiais como ZSM-5, NaX ou AlPO₄-11 (vd. Cap. 1, Figura 1.2).

Na última década, a maior parte dos trabalhos foram levados a cabo em materiais mesoporosos com estrutura hexagonal de poros cilíndricos (MCM-41⁵, SBA-3^{6a}, e FSM-16^{6b}) ou com estrutura cúbica tridimensional (MCM-48⁵ e SBA-1^{6a}), que apresentam

maiores potencialidades em relação aos materiais microporosos. Tal como os suportes de sílica e alumina mais comuns, a superfície interna destes materiais contém grupos Si-OH reactivos que podem ser usados para preparar híbridos mesoporosos com boa dispersão de sítios metálicos⁷.

Um exemplo deste tipo de materiais resulta da reacção do complexo organometálico Cp_2MoCl_2 com o suporte MCM-41⁸. Mediante reacções controladas ou calcinação o complexo organometálico na superfície ($\text{MCM-41-Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) serve como precursor para a obtenção de espécies de molibdénio com centros activos isolados, importantes para uma variedade de reacções catalíticas (Esquema 3.1)⁸.



Esquema 3.1

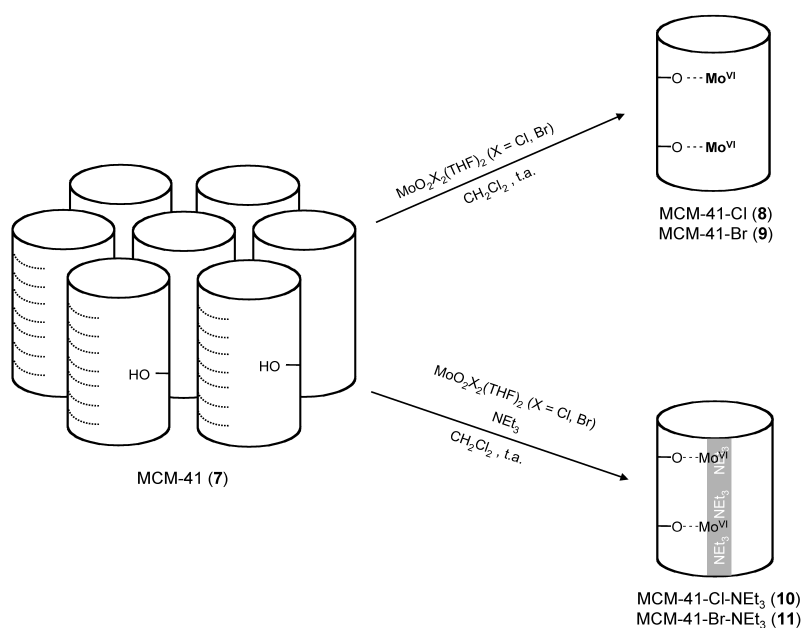
Estudos já realizados descrevem um procedimento num único passo, para a preparação de complexos de molibdénio imobilizados em MCM-41 e MCM-48⁹, envolvendo a ancoragem directa dos complexos $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{THF})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ao suporte silicioso. O passo de calcinação subsequente não foi necessário e testes preliminares mostraram que os materiais ancorados possuíam actividade catalítica para a epoxidação do ciclo-octeno usando o TBHP como oxidante. Foi assumido que os centros activos fixados à superfície eram espécies monoméricas do tipo $\{\text{MoO}_2[(-\text{O})_3\text{SiO}]\text{X}(\text{THF})_n\}$, não existindo contudo, evidências espectroscópicas directas para apoiar esta afirmação. Estes materiais

foram caracterizados por análise elementar, difracção de raios-X de pós, adsorção de azoto e RMN de estado sólido⁹.

Neste capítulo, utilizaram-se as espectroscopias de adsorção de raios-X (EXAFS), de infravermelho e RMN de estado sólido, para determinar a estrutura local das espécies de molibdénio suportadas no MCM-41 (7), preparados a partir da reacção dos complexos $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{THF})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) com o material. Estudou-se também o efeito da trietilamina na heterogeneização dos catalisadores. Os materiais derivatizados foram testados na epoxidação do ciclo-octeno e na oxidação de álcoois em fase líquida, usando o TBHP como fonte de oxigénio.

3.2- Síntese dos materiais

O MCM-41 (7) utilizado como suporte na preparação dos novos materiais foi sintetizado, usando $[(\text{C}_{14}\text{H}_{29})\text{NMe}_3]\text{Br}$ como agente estruturante e silicato de sódio em meio básico (*vd* Cap. 6). O material foi calcinado a 540°C durante 6 horas. Os complexos de molibdénio(VI), $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{THF})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), foram imobilizados por impregnação directa em diclorometano, nos canais do suporte MCM-41 (7) originando os catalisadores MCM-41-Cl (8) e MCM-41-Br (9), com *ca.* 1% em massa de metal (0.1 mmol g^{-1}), sendo esta a quantidade máxima de metal ancorado, na ausência de agentes activadores de superfície. (Esquema 3.2).



Esquema 3.2

Isto corresponde a 0.1 átomos por nm² de superfície do MCM-41 (7), assumindo que o suporte tem uma área superficial específica de 800 m² g⁻¹. Para comparação, a abundância aproximada dos grupos silanol no MCM-41 (7) é de 1 a 3 por nm², dos quais *ca.* de 25% correspondem a grupos silanol livres (envolvendo grupos simples e geminais), e os restantes são grupos silanol que estão envolvidos em ligações de hidrogénio¹⁰. Zhao *et al.* demonstraram que apenas os grupos silanol livres do MCM-41 estão acessíveis para serem silanados com clorotrimetilsilano^{10a}. Pode então assumir-se que os dioxocomplexos de molibdénio reagem com os poucos silanóis livres.

Quando a trietilamina foi utilizada nas reacções de ancoragem, obtiveram-se os catalisadores MCM-41-Cl-NEt₃ (10) e MCM-41-Br-NEt₃ (11) com uma quantidade de metal mais elevada (*ca.* 4% em massa de molibdénio, 0.4 mmol g⁻¹), correspondendo a uma cobertura da superfície de *ca.* de 0.3 átomos/nm² (Esquema 3.2). A função da trietilamina é activar a superfície do MCM-41 (7) e reter o ácido clorídrico que se liberta no processo de ancoragem dos complexos metálicos. Todos os materiais isolados 8-11 são sensíveis ao ar e à humidade.

3.3- Caracterização dos materiais no estado sólido

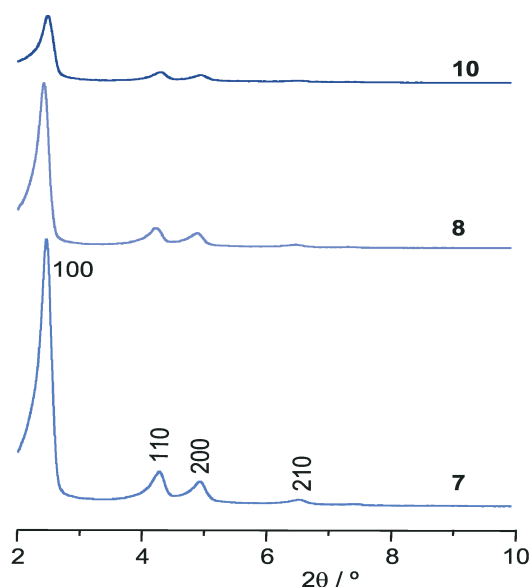


Figura 3.1: Difractogramas de raios-X de pós: MCM-41 (7), MCM-41-Cl (8) e MCM-41-Cl-NEt₃ (10).

a = 41.2 Å. O difractograma de raios-X de pós dos materiais ancorados MCM-41-Cl (8) e MCM-41-Br (9) são bastante similares ao apresentado pelo MCM-41 (7) (Figura 3.1),

Difracção de raios-X de pós

A amostra de MCM-41 (7) usada nas reacções de ancoragem dos complexos MoO₂X₂(THF)₂ (X = Cl, Br) apresentou um difractograma de raios-X de pós típico de uma fase hexagonal bem ordenada (Figura 3.1). Neste difractograma podem distinguir-se, claramente, quatro picos associados à estrutura do MCM-41 (7) indexados como: (100), (110), (200) e (210).

O valor de *d* da reflexão (100) é de 35.7 Å, dando uma constante de rede

indicando a retenção de uma estrutura de simetria hexagonal. Existe uma pequena atenuação nas intensidades dos picos que não deve ser interpretada como uma perda de ordem na estrutura porosa, mas sim como resultado da diminuição da dispersão dos raios-X devido à presença dos complexos nos poros do material¹¹. Pelo menos quatro reflexões são observadas nos difractogramas de raios-X de pós dos materiais MCM-41-Cl-NEt₃ (**10**) e MCM-41-Br-NEt₃ (**11**). As intensidades dos picos são consideravelmente reduzidas quando comparadas com as do MCM-41-Cl (**8**) ou MCM-41-Br (**9**), presumivelmente devido às maiores quantidades de metal introduzidas (Figura 3.1). Foram obtidos resultados semelhantes para os materiais MCM-41-Br (**9**) e MCM-41-Br-NEt₃ (**11**), que não são aqui apresentados.

Isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de azoto

Os estudos de adsorção-dessorção de azoto foram realizados em colaboração com a Dr.^a Anabela Valente, na Universidade de Aveiro.

As isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto das amostras sintetizadas são do tipo IV, características de materiais mesoporosos (*vd.* Cap. 6, Figura 6.1). Algumas isotérmicas são apresentadas na Figura 3.2 e os resultados evidenciam que as amostras apresentam um elevado grau de ordenamento que foi preservado durante as imobilizações. Estes resultados indicam também que os canais mantiveram-se acessíveis durante as reacções, uma vez que a capacidade de adsorção de azoto diminui após modificações no MCM-41 (**7**) induzindo uma diminuição da área específica (S_{BET}) e do volume total de poros (V_P) (Tabela 3.1).

Tabela 3.1. Parâmetros estruturais das amostras de MCM-41 determinadas a partir das isotérmicas de N₂ a 77 K.

Amostra	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	ΔS_{BET} ^[a] (%)	V_P (cm ³ g ⁻¹)	ΔV_P ^[b] (%)	d_P (nm)
MCM-41(7)	928	—	0.69	—	3.2
MCM-41-Cl (8)	734	-21	0.64	-7	3.2
MCM-41-Br (9)	855	-8	0.67	-3	3.2
MCM-41 (7)*	863	—	0.58	—	2.9
MCM-41-Cl-NEt ₃ (10)	760	-12	0.55	-5	2.6
MCM-41-Br-NEt ₃ (11)	652	-24	0.46	-21	2.6

^[a] Variação da área específica em relação ao MCM-41 original. ^[b] Variação do volume total de poros em relação ao MCM-41 original. * Amostra de um lote diferente.

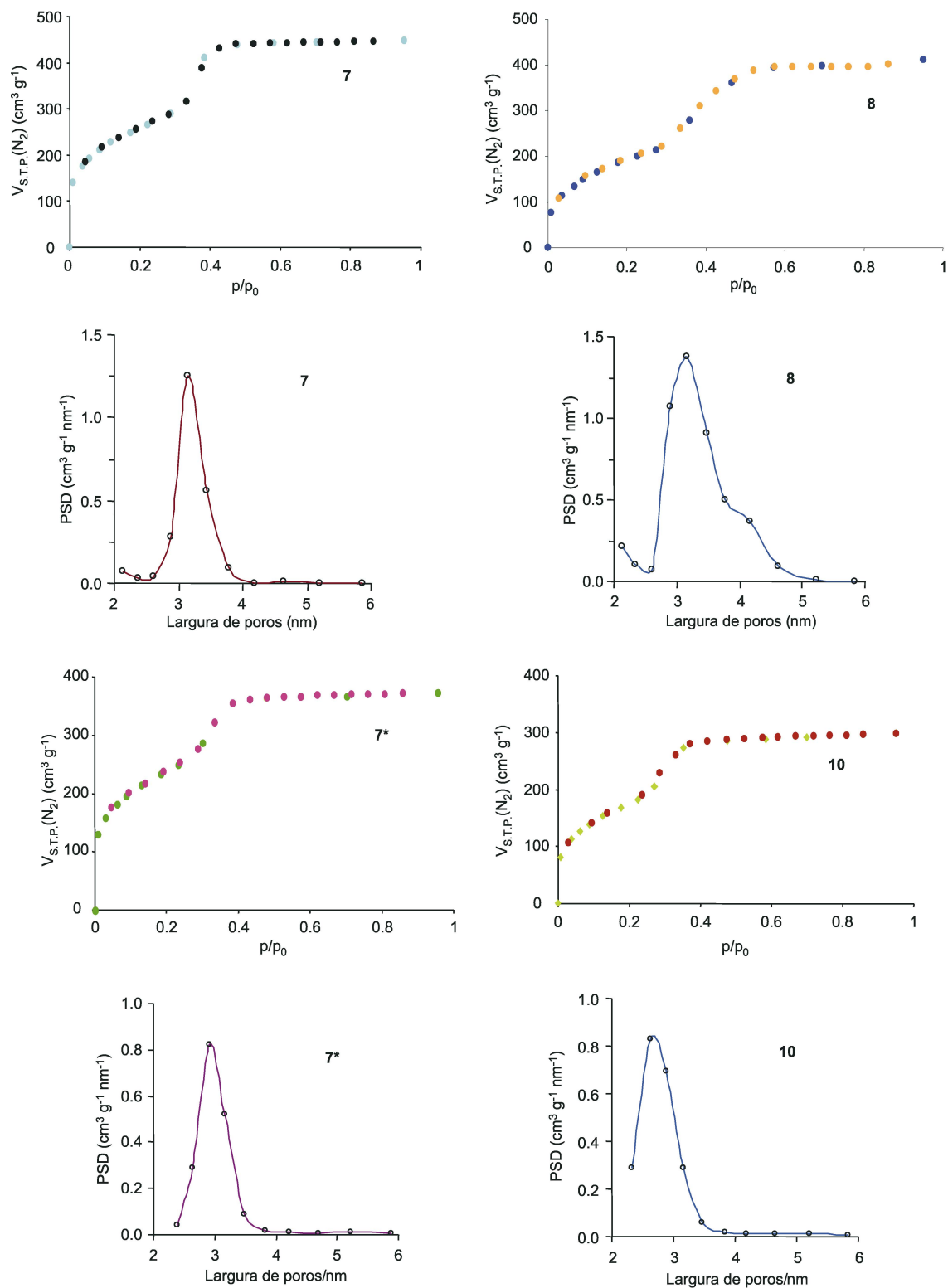


Figura 3.2: Isotérmicas a 77K do MCM-41 (7) (adsorção (●) – dessorção (●)), MCM-41-Cl (8) (adsorção (●) – dessorção (●)), MCM-41 (7*) (adsorção (●) – dessorção (●)) e MCM-41-Cl-NEt₃ (10) (adsorção (●) – dessorção (●)), e as correspondentes curvas PSD. * Amostra de um lote diferente.

A representação gráfica do volume diferencial em função da largura de poros mostra uma distribuição do tamanho de poros (PSD) relativamente estreita com diâmetros de 2.9-3.2 nm para o MCM-41 (7) e 2.6-3.2 nm para as amostras modificadas. As curvas PSD dos oxocomplexos ancorados sem NEt_3 apresentam uma maior largura a meia altura, indicando uma distribuição mais heterogênea dos complexos ancorados (Figura 3.2). Para o material preparado com NEt_3 , MCM-41-Cl- NEt_3 (10), observa-se uma alteração no máximo da curva PSD de 2.9 nm para 2.6 nm e também uma maior largura a meia altura na curva PSD após a modificação da superfície (Figura 3.2). Resultados semelhantes foram obtidos para os catalisadores MCM-41-Br (9) e MCM-41-Br- NEt_3 (11).

Espectroscopia vibracional

O MCM-41 (7) e os materiais derivatizados foram também caracterizados por espectroscopia de infravermelho. O material MCM-41 (7) apresenta um espectro (Figura 3.3) comparável a outros materiais mesoporosos de matriz siliciosa, *e.g.* MCM-48¹². Observam-se duas bandas da estrutura siliciosa para a elongação assimétrica ν_{assim} da ligação Si-O-Si a 1235 e 1087 cm^{-1} e uma banda de fraca intensidade a 1180 cm^{-1} . A banda de intensidade média a 800 cm^{-1} é atribuída à vibração ν_{sim} da ligação Si-O-Si enquanto que a banda larga a 570 cm^{-1} é descrita como uma banda indicadora do grau de cristalinidade na síntese de zeólitos, reflectindo a formação de um sólido de rede ordenada¹². Uma absorção a 963 cm^{-1} é atribuída a $\text{Si-O}^{\delta-}$ da elongação da ligação Si-OH. A banda pouco intensa a 3742 cm^{-1} corresponde ao modo $\nu_{\text{O-H}}$ dos grupos silanol isolados, que são os mais reactivos.

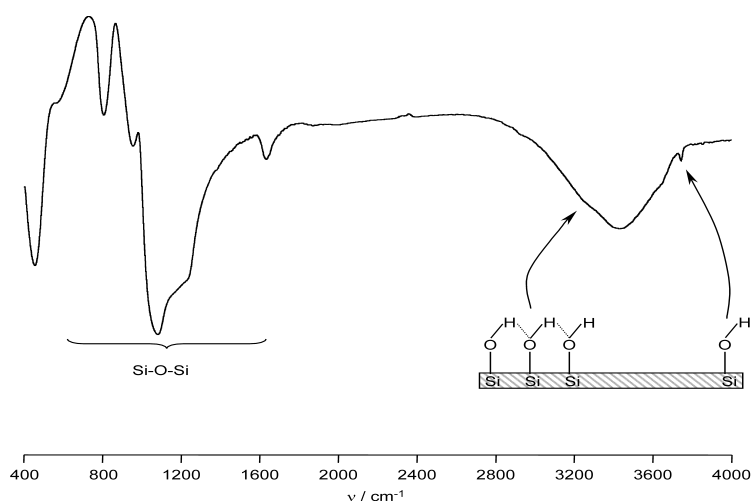


Figura 3.3: Espectro de infravermelho do MCM-41 (7).

Depois dos compostos $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{THF})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) terem sido ancorado ao MCM-41 (7) (na ausência de NEt_3), as bandas características do suporte não se alteraram significativamente. Contudo, surgiram várias bandas novas, características das espécies que foram ancoradas e/ou resultantes de interações hóspede/hospedeiro. A presença de THF foi indicada pelas bandas a 2890 e 2980 cm^{-1} correspondentes aos modos $\nu\text{C-H}$ e um ombro pouco pronunciado a 918 cm^{-1} poderá ser atribuído ao modo $\nu\text{C-O-C}$ do THF ou à vibração de $\nu_{\text{sim}} \text{Mo=O}$. Esta última ocorre, geralmente, a frequências superiores a 900 cm^{-1} no caso dos complexos *cis*-dioxomolibdénio. Um segundo ombro aparece a *ca.* 890 cm^{-1} que pode ser atribuído ao modo $\nu_{\text{assim}} \text{Mo=O}$. Por comparação, os modos ν_{assim} e ν_{sim} do grupo Mo=O para o precursor MCM-41-Br (9) apareceram a 904 cm^{-1} e a 942 cm^{-1} , respectivamente. Os espectros de infravermelho de MCM-41-Cl- NEt_3 (10) e MCM-41-Br- NEt_3 (11) apresentam bandas dos iões trietilamónio ($1398, 1475, 2492, 2690, 2726, 2790$ e 2990 cm^{-1}). A absorção a 965 cm^{-1} que é atribuída a $\text{Si-O}^{\delta-}$ da elongação da ligação Si-OH apresenta uma menor intensidade, e aparece uma nova banda a 945 cm^{-1} . Estes resultados estão de acordo com os obtidos por RMN de ^{29}Si , indicando uma forte interação de uma grande fracção de silanóis na superfície com a trietilamina ou com as espécies de oxomolibdénio. Ambas as amostras (10 e 11) exibem um ombro a 918 cm^{-1} , que é atribuído ao modo $\nu_{\text{sim}} \text{Mo=O}$. O material ancorado MCM-41-Cl- NEt_3 (10) exhibe um ombro bastante acentuado a 885 cm^{-1} , o que não acontece com o MCM-41-Br- NEt_3 (11) que, considerando os resultados de EXAFS de fronteira-K de Mo (discutidos a seguir), é atribuído ao modo $\nu\text{Mo-O-Mo}$ (esperado na gama de $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$).

Espectroscopia de RMN de ^{13}C e ^{29}Si

Os silicatos há muito que são caracterizados por espectroscopia de RMN de estado sólido. Desde que a técnica de MAS foi desenvolvida, é possível identificar as espécies Si-O , cujos desvios químicos para o silício nos materiais variam entre -70 e -120 ppm . Na superfície, as espécies siliciosas são normalmente representados por Q^n , sendo $Q^n = \text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$, em que Q representa o silício ligado a quatro oxigénios com coordenação tetraédrica e n , que pode variar entre 0 e 4, indica o número de ligações que o átomo de silício estabelece com outros átomos de silício através de pontes de oxigénio.

A Figura 3.4 mostra os espectros de RMN de ^{29}Si MAS e CP/MAS do MCM-41 (7), MCM-41-Cl (8) e MCM-41-Cl- NEt_3 (10). O espectro de RMN de ^{29}Si MAS do

material MCM-41 (7) exibe dois picos largos sobrepostos a $\delta = -102.0$ ppm e -109.0 ppm atribuídos às espécies Q^3 e Q^4 , respectivamente, da estrutura siliciosa. É também possível a visualização de uma pequena quantidade de espécies Q^2 através de um pico fraco a $\delta = -92.5$ ppm.

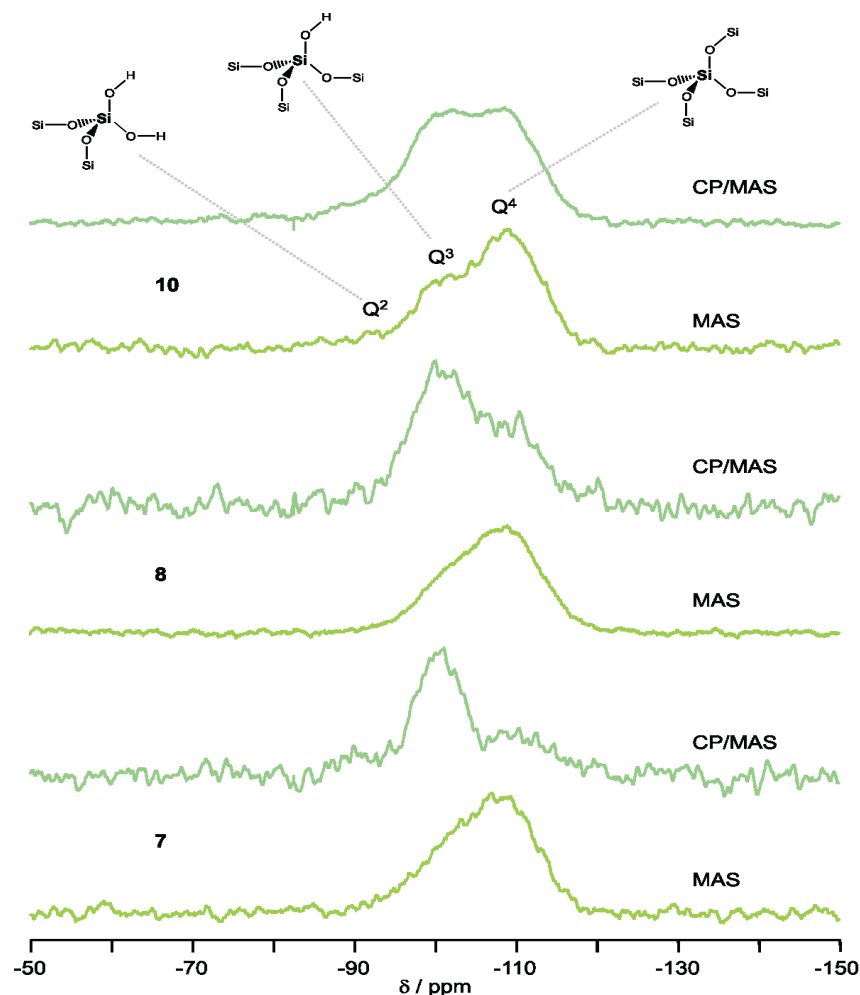


Figura 3.4: Espectros de RMN de ^{29}Si MAS e CP/MAS de: MCM-41 (7), MCM-41-Cl (8) e MCM-41-Cl-NEt₃ (10).

O espectro de ^{29}Si CP/MAS do suporte MCM-41 (7) apresenta um aumento nas intensidades relativas dos picos das espécies Q^2 e Q^3 em comparação com o espectro de RMN de ^{29}Si MAS, confirmando que estes átomos de silício estão ligados a grupos hidroxilo. De acordo com o que foi anteriormente descrito⁹, ambos os espectros de ^{29}Si MAS e CP/MAS mostram que depois da funcionalização com o complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ e na ausência de trietilamina, a intensidade relativa dos picos das espécies Q^3 e Q^2 varia pouco, o que seria de esperar, devido à baixa quantidade de metal (*ca.* 1%

em massa de Mo). Para o material preparado na presença de trietilamina MCM-41-Cl-NEt₃ (**10**), o espectro de ²⁹Si MAS (Figura 3.4) mostra claramente uma redução dos picos de Q³ e Q², e um crescimento concomitante de Q⁴. Isto indica uma forte interação da trietilamina e/ou das espécies de molibdénio com os grupos silanol da superfície, o que é consistente com uma maior quantidade de metal na amostra. Os materiais MCM-41-Br (**9**) e MCM-41-Br-NEt₃ (**11**) exibem espectros de RMN de ²⁹Si MAS e CP/MAS semelhantes aos dos materiais MCM-41-Cl (**8**) e MCM-41-Cl-NEt₃ (**10**), respectivamente.

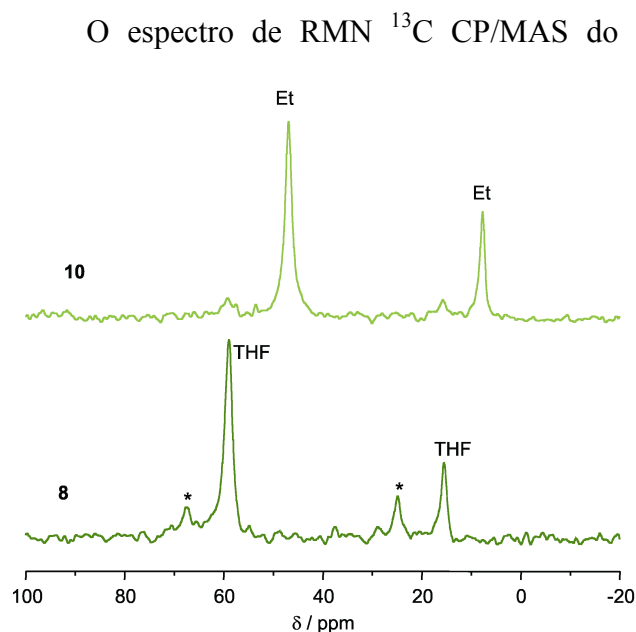


Figura 3.5: Espectros de ¹³C RMN CP/MAS de: MCM-41-Cl (**8**) e MCM-41-Cl-NEt₃ (**10**). Os sinais assinalados com * são devidos a solvente.

apresenta dois picos a 15.2 ppm e a 59.8 ppm, atribuídos às moléculas de THF coordenadas.

O espectro de RMN de ¹³C CP/MAS do material MCM-41-Cl-NEt₃ (**10**) não contém THF, mas observam-se dois picos atribuídos aos iões trietilamónio (7.6 e 46.6 ppm). Resultados semelhantes aos da Figura 3.5 foram observados para os materiais MCM-41-Br (**9**) e MCM-41-Br-NEt₃ (**11**).

Estudos de EXAFS

Os estudos de EXAFS foram realizados em colaboração com o Dr. Martyn Pillinger, no *European Synchrotron Research Facility*, em Grenoble.

A espectroscopia de EXAFS é talvez a melhor técnica para determinar a estrutura molecular dos centros de molibdénio nos materiais funcionalizados. No entanto, em casos onde existe diversidade estrutural de espécies metálicas, a aproximação que se costuma fazer para modelar os resultados dos espectros de EXAFS dá apenas uma indicação média do ambiente estrutural.

Os espectros de raios-X de absorção de fronteira-K de Mo foram obtidos à temperatura ambiente (300K) para os precursores MoO₂X₂(THF)₂ (X = Cl, Br) e para os

materiais derivatizados (**8-11**) (Figura 3.6). Os espectros dos complexos $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{THF})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) são ambos bastante semelhantes exibindo um pico bastante fraco na pré-fronteira atribuído a um estado

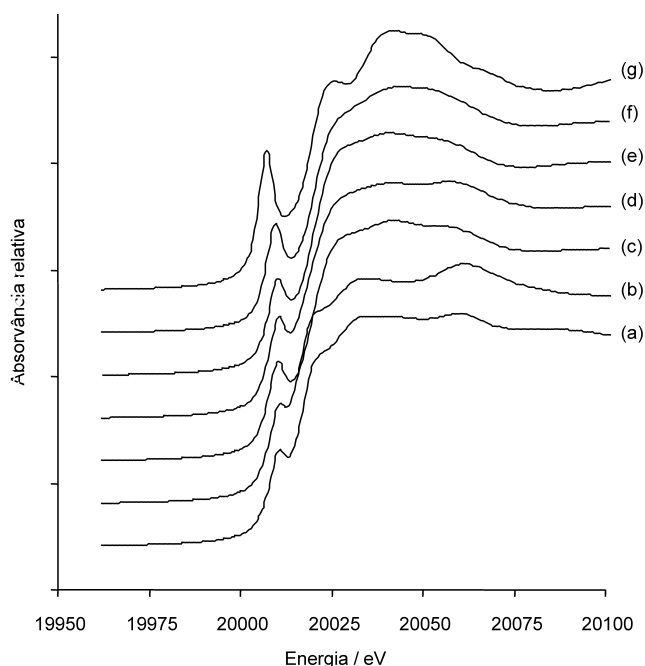


Figura 3.6: Espectro de XANES de fronteira-K de Mo de: (a) $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$, (b) $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{THF})_2$, (c) MCM-41-Cl (**8**), (d) MCM-41-Br (**9**), (e) MCM-41-Cl- NEt_3 (**10**), (f) MCM-41-Br- NEt_3 (**11**) e (g) $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

de transição electrónica ($1s \rightarrow 4d$). Em relação à coordenação do molibdénio, este pico é geralmente mais intenso para sistemas tetraédricos, uma vez que apresentam uma simetria sem inversão¹³. O molibdato de sódio, por exemplo, exibe um pico intenso muito bem resolvido na pré-fronteira (Figura 3.6). Qualquer distorção na simetria tetraédrica conduz a um decréscimo na intensidade deste pico. Os espectros de XANES dos oxocomplexos

$\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{THF})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) são por essa razão concordantes com a coordenação esperada para o molibdénio, *i.e.*, uma geometria octaédrica distorcida. Os complexos precursores e os materiais derivatizados mostram claras diferenças em ambas as amplitudes e nas frequências das oscilações de XANES, demonstrando que o processo de ancoragem induziu alterações de ordem estrutural à volta dos centros metálicos. O aumento da intensidade do pico na pré-fronteira para os materiais ancorados indica uma mudança na geometria do centro metálico. O aumento desta transição está também associado ao aumento do número de ligações $\text{Mo}=\text{O}$ ¹⁴.

Os espectros de EXAFS foram obtidos até *c.a.* $16\text{-}20 \text{ \AA}^{-1}$ para todos os compostos examinados. A análise dos EXAFS para os compostos $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{THF})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) indicam para a primeira esfera de coordenação, dois átomos de oxigénio terminais a $1.69\text{-}1.70 \text{ \AA}$ ($\text{Mo}-\text{O}_t$), dois átomos de oxigénio a $2.24\text{-}2.26 \text{ \AA}$ ($\text{Mo}-\text{O}_{\text{THF}}$) e dois halogéneos a 2.36 \AA ($\text{Mo}-\text{Cl}$) ou 2.52 \AA ($\text{Mo}-\text{Br}$) (Figuras 3.7, 3.8 e Tabela 3.2).

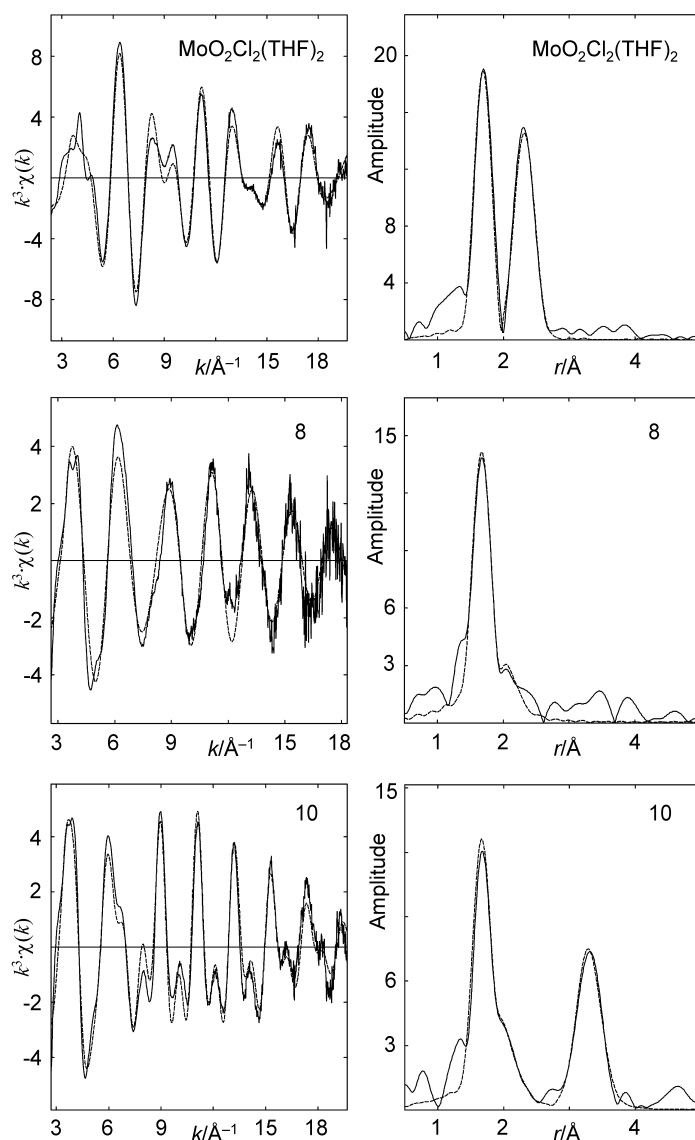


Figura 3.7: Espectros de EXAFS de fronteira-K de Mo à temperatura ambiente e respectivas transformadas de Fourier de: $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$, MCM-41-Cl (**8**) e MCM-41-Cl-NEt₃ (**10**). As linhas sólidas representam os dados experimentais e as linhas tracejadas mostram os melhores ajustes usando os parâmetros da Tabela 3.2.

As distâncias Mo-O_t e Mo-X estão de acordo com o que foi obtido por difracção de raios-X de cristal único, para aductos do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ (L_2 = 2,2'-bipiridina, 2,2'-bipirimidina)¹⁵.

Para o MCM-41-Cl (**8**), recorreu-se a um modelo substancialmente diferente de modo a obter um ajuste razoável para o resultado de EXAFS, compreendendo esferas de oxigénio a 1.70, 1.93 e 2.24 \AA (Figura 3.7). A primeira esfera é extremamente bem definida e confirma a presença de espécies dioxo. O aparecimento de uma nova esfera a

1.93 Å, acompanhado do facto de não ter sido possível fazer um ajuste razoável para a esfera do cloro a aproximadamente 2.35 Å, é consistente com a formação de ligações do tipo Mo-O-Si, por reacção do complexo com os silanóis nucleofílicos da superfície do MCM-41 (7) (Esquema 3.3).

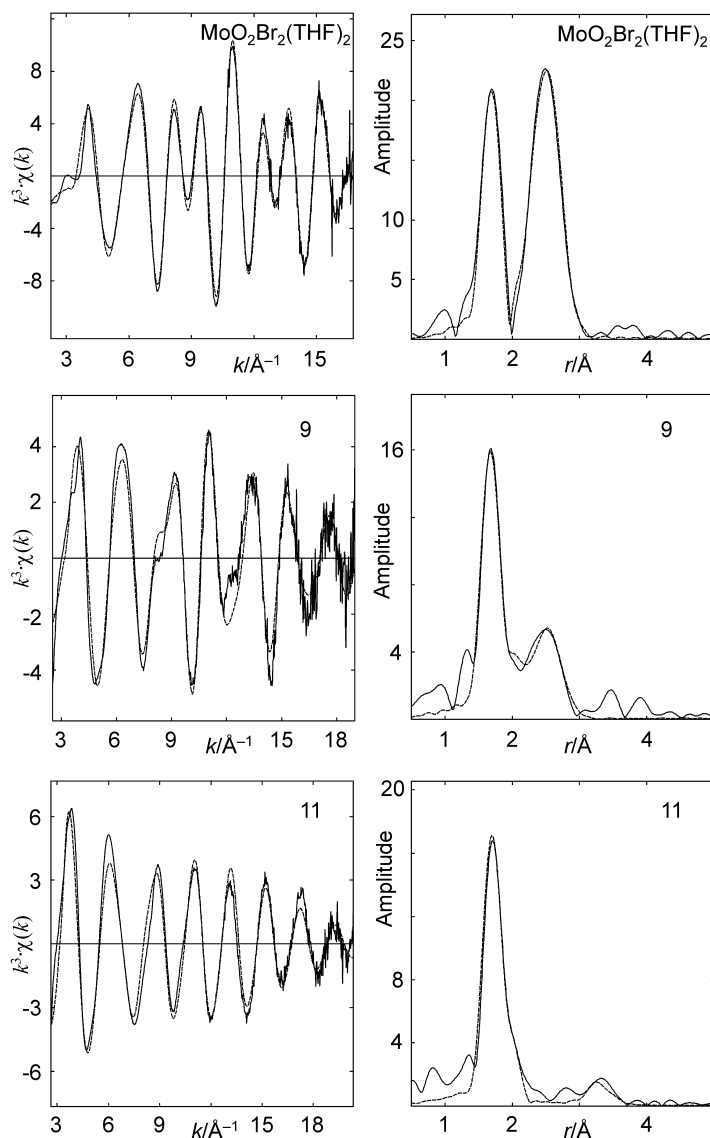
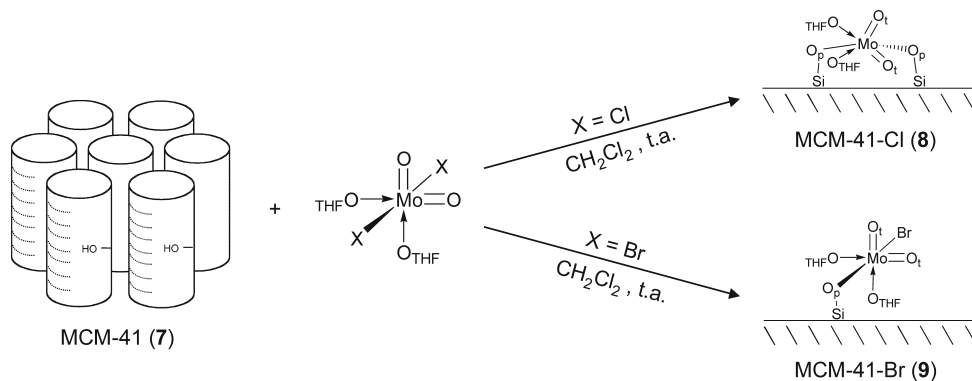


Figura 3.8: Espectros de EXAFS de fronteira-K de Mo à temperatura ambiente e respectivas transformadas de Fourier de: $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{THF})_2$, MCM-41-Br (9) e MCM-41-Br-NEt₃ (11). As linhas sólidas representam os dados experimentais e as linhas tracejadas mostram os melhores ajustes usando os parâmetros da Tabela 3.2.

O número de coordenação obtido para a segunda esfera de oxigénio é perto de um, mais baixo que o esperado, para as espécies ancoradas por duas ligações podendo a desordem estática nas ligações Mo-O_p (O_p refere-se aos átomos de oxigénio em ponte) ser

a causa desta discrepância. Deve também ser lembrado que o refinamento simultâneo dos números de coordenação e dos factores de Debye-Waller, não deu sempre resultados fiáveis, por causa da elevada correlação dos dois parâmetros.



Esquema 3.3

Tentativas para ajustar um modelo contemplando ligações Mo-O-Si na gama 3-4 Å, foram mal sucedidas, podendo tal ser devido à desordem nas interações Mo-O-Si. Existem ainda moléculas de THF coordenadas aos centros de molibdênio, o que é evidenciado pela esfera a 2.24 Å (de acordo com os resultados de RMN de ^{13}C CP/MAS). No caso do material MCM-41-Br (9), três esferas de oxigénio foram evidenciadas, correspondendo às ligações Mo-O_t, Mo-O_p e Mo-O_{THF} e uma quarta esfera para a ligação Mo-Br também foi incluída no ajuste final (NC = 0.6, Tabela 3.2). Os resultados de EXAFS para os materiais MCM-41-Cl (8) e MCM-41-Br (9) indicam a coexistência de espécies monoméricas isoladas do tipo $\{\text{MoO}_2[(-\text{O})_3\text{SiO}]_2(\text{THF})_n\}$ e $\{\text{MoO}_2[(-\text{O})_3\text{SiO}]\text{X}(\text{THF})_n\}$, ligadas à superfície (Esquema 3.3).

A população relativa de espécies ancoradas com uma única ligação parece ser maior no caso do material ancorado MCM-41-Br (9), estando de acordo com o facto dos ligandos cloro serem mais lábeis do que os ligandos bromo, nos complexos precursores $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{THF})_2$ (X = Cl, Br).

O espectro de EXAFS resultante da adição de trietilamina à reacção do MCM-41 (7) com $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ é diferente do analisado anteriormente para o MCM-41-Cl (8) (Figura 3.7). Um novo pico bastante intenso está presente na transformada de Fourier acima de 3 Å. O melhor ajuste foi obtido para 1.4 átomos de molibdénio a 3.27 Å e no ajuste final foram também incluídas as ligações Mo-O com as distâncias, 1.69 Å, 1.92 Å e 2.31 Å (Tabela 3.2).

Tabela 3.2. Parâmetros estruturais recolhidos da análise dos espectros de EXAFS de fronteira-K de Mo

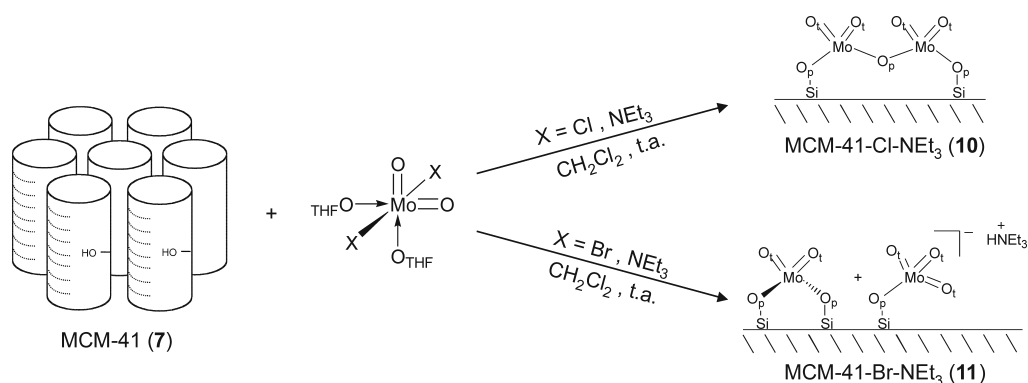
Composto	Átomo	NC ^[a]	<i>r</i> (Å)	2σ ² ^[b] (Å ²)	<i>E_f</i> ^[c] (eV)	<i>R</i> ^[d] (%)
MoO ₂ Cl ₂ (THF) ₂	O	2.0(1)	1.692(2)	0.0023(2)	-1.2(7)	26.2
	O	2.5(7)	2.242(13)	0.0257(51)		
	Cl	1.8(2)	2.355(2)	0.0053(3)		
MoO ₂ Br ₂ (THF) ₂	O	2.1(1)	1.696(2)	0.0022(2)	-3.4(6)	18.0
	O	2.2(3)	2.262(7)	0.0114(16)		
	Br	1.8(1)	2.515(2)	0.0055(2)		
MCM-41-Cl (8)	O	2.0(1)	1.695(2)	0.0044(3)	4.3(7)	31.2
	O	1.0(2)	1.927(7)	0.0076(14)		
	O	1.4(4)	2.240(15)	0.0210(49)		
MCM-41-Br (9)	O	2.0(1)	1.689(2)	0.0036(2)	1.5(7)	28.6
	O	1.0(3)	1.929(6)	0.0061(10)		
	O	2.0(5)	2.275(13)	0.0262(47)		
	Br	0.6(1)	2.526(5)	0.0084(7)		
MCM-41-Cl-NEt ₃ (10)	O	2.0(1)	1.695(2)	0.0048(2)	5.4(4)	25.9
	O	1.5(2)	1.924(4)	0.0101(10)		
	Mo	1.4(2)	3.274(3)	0.0083(3)		
	O	0.8(2)	2.310(14)	0.0127(36)		
MCM-41-Br-NEt ₃ (11)	O	2.5(1)	1.714(2)	0.0043(2)	4.1(4)	25.8
	O	1.0(1)	1.940(4)	0.0043(7)		
	Mo	0.3(2)	3.255(14)	0.0093(23)		

^a NC = número de coordenação. Valores em parênteses são erros estatísticos gerados pelo programa EXCURVE. Os erros verdadeiros dos números de coordenação são de cerca de 20%; os erros para as distâncias interatômicas são de ~1.5%¹⁶. ^b Factor Debye-Waller; σ = raiz quadrada da média da separação internuclear. ^c *E_f* = posição de fronteira (energia de Fermi), relativa ao zero calculado no vácuo. ^d $R = \left(\int [\Sigma^{\text{teórico}} - \Sigma^{\text{experimental}}] k^3 dk / \int \Sigma^{\text{experimental}} k^3 dk \right) \times 100\%$.

O factor-R do ajuste é bastante bom e decresce de 27.6% para 25.9% depois da adição da esfera de oxigénio a 2.31 Å. Obteve-se uma melhoria similar no ajuste com a introdução de um átomo de azoto a 2.34 Å em vez de uma esfera de oxigénio a 2.31 Å não devendo ser excluída a presença de moléculas de trietilamina coordenadas.

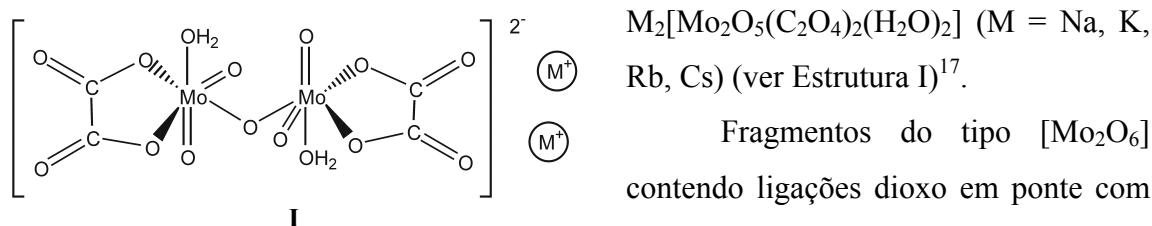
Não se encontraram sinais da existência de uma esfera a aproximadamente 2.25 Å para moléculas de THF coordenadas. Os resultados indicam que os centros de Mo formados no MCM-41-Cl-NEt₃ (**10**) são maioritariamente espécies dinucleares com dois

centros de Mo^{VI}, cada um deles com dois grupos Mo=O e ambos ligados por uma ou duas ligações oxo em ponte (Esquema 3.4).



Esquema 3.4

Compostos contendo $[\text{Mo}_2\text{O}_5]^{2+}$ com uma única ligação oxo em ponte são bastante comuns no historial da química dos óxidos molibdênio(VI), *e.g.*, complexos do tipo



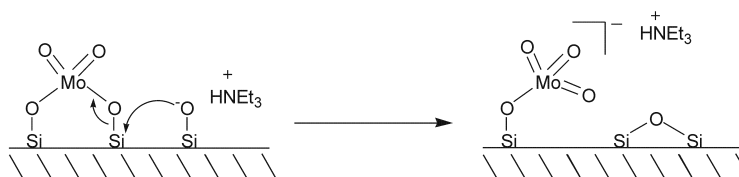
$\text{M}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) (ver Estrutura I)¹⁷.

Fragmentos do tipo $[\text{Mo}_2\text{O}_6]$ contendo ligações dioxo em ponte com distâncias $\text{Mo}\cdots\text{Mo} = 3.27 \text{ \AA}$ foram

caracterizados estruturalmente em catalisadores preparados por imobilização do complexo $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ numa resina de poliestireno¹⁸. O número de coordenação obtido na análise do espectro de EXAFS para a esfera $\text{Mo}\cdots\text{Mo}$ é mais alto do que o valor ideal, que seria 1, para espécies diméricas. É provável que isto possa ser devido a múltiplas dispersões envolvendo unidades $\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo}$, apesar do ângulo $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ ser muito menor que 180° (*ca.* 117° , assumindo comprimentos de ligação $\text{Mo}-\text{O}_p$ iguais e de *ca.* 1.92 \AA). No entanto, a inclusão de dispersões múltiplas nos cálculos para as unidades $\text{Mo}-\text{O}_p-\text{Mo}$ (com os números de coordenação iguais a 1) resultou num pior ajuste dos resultados de EXAFS e a dispersão simples inicial foi então mantida. A transformada de Fourier dos resultados de EXAFS à temperatura ambiente do material MCM-41-Cl-NEt₃ (**10**), contém um pico de fraca intensidade acima de 4.5 \AA . O melhor ajuste obtido para a distância entre dois átomos de molibdênio foi 4.7 \AA e a existência desta esfera sugere a presença de espécies poliméricas em conjunto com as espécies diméricas descritas, e possivelmente explicam o número de coordenação calculado de 1.4 para a esfera $\text{Mo}\cdots\text{Mo}$. No entanto, esta esfera

não foi incluída no modelo final de quatro esferas por não ter sido obtida uma melhoria significativa no ajuste da curva ($R = 25.2\%$). Ocorreram vários erros estatísticos inaceitáveis no refinamento dos parâmetros de estrutura (erro de 90% no número de coordenação).

Os resultados de EXAFS para os materiais com NEt_3 MCM-41-Cl- NEt_3 (**10**) e MCM-41-Br- NEt_3 (**11**) indicam que a superfície química do material tratado com os complexos dibromo é bastante diferente da que foi tratada com os complexos dicloro (Esquema 3.4). Estas diferenças são óbvias em ambos os espectros de EXAFS e respectivas transformadas de Fourier (Figura 3.8). Por exemplo, a transformada de Fourier do EXAFS referente ao material **11** contém um pico pouco acentuado a 3.3 Å, enquanto que o material **10** apresenta um pico intenso nessa mesma região. Os resultados de EXAFS para o material **11** foram inicialmente modelados para as esferas do oxigénio a 1.71 Å e 1.94 Å (factor $R = 27.1\%$). Não se obteve um ajuste aceitável para a esfera de bromo a ~2.5 Å. Obteve-se uma modesta melhoria do ajuste adicionando uma esfera para os átomos de molibdénio a 3.26 Å ($\text{NC} = 0.3$, factor $R = 25.8\%$, Tabela 3.2), sendo a contribuição desta esfera para o ajuste global muito menor do que a observada para a esfera correspondente no ajuste dos resultados de EXAFS do material MCM-41-Cl- NEt_3 (**10**). De facto, um ajuste razoável pode ser obtido por modelação de um átomo de silício a 3.33 Å em vez de uma esfera de molibdénio. Estes resultados indicam que as espécies da superfície do material MCM-41-Br- NEt_3 (**11**) compreendem, na sua maioria, espécies monoméricas isoladas com uma pequena contribuição das espécies diméricas. As distâncias de ligação e o número de coordenação para os ligandos oxo terminais (O_t) são significativas e diferentes, 1.71 Å e 2.5 Å, respectivamente, uma vez que os outros materiais funcionalizados e os complexos $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{THF})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) dão valores de 1.695 ± 0.005 Å e 2.0 ± 0.1 Å. O número de coordenação médio de 2.5 sugere a presença de algumas espécies trioxomolibdénio(VI). A existência de aniões do tipo $[\text{XMoO}_3]^-$ é conhecida, mas foram poucos os complexos isolados e caracterizados¹⁹⁻²¹. Arzoumanian *et al*²². isolaram cristais do complexo $[\text{PPh}_4][(\eta^1\text{-}1,3,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)(\text{O}_3)\text{Mo}]$ adequados para a determinação estrutural por difracção de raios-X e o comprimento de ligação Mo-O foi determinado como sendo 1.720 ± 0.003 Å. O Esquema 3.6 ilustra um possível mecanismo para a formação de espécies trioxomolibdénio(VI) na superfície do MCM-41 (**7**), partindo de espécies imobilizadas do tipo $\{\text{MoO}_2[(\text{-O})_3\text{SiO}]_2\}$.



Esquema 3.6

3.4- Epoxidação catalítica

Os estudos catalíticos foram realizados em colaboração com a Dr.^a Anabela Valente, na Universidade de Aveiro.

A actividade catalítica dos materiais **8-11** foi investigada na epoxidação de olefinas em fase líquida, usando o ciclo-octeno como substrato e o TBHP como fonte de oxigénio, a 55°C. Todos os materiais apresentaram actividade catalítica para a oxidação do ciclo-octeno e na ausência de catalisador não ocorreu reacção. Em particular, os materiais MCM-41-Cl (**8**) e MCM-41-Br (**9**) exibiram excelente actividade catalítica e selectividade, com conversões do substrato de aproximadamente 90% ao fim de 7 horas (Figura 3.9, Tabela 3.3).

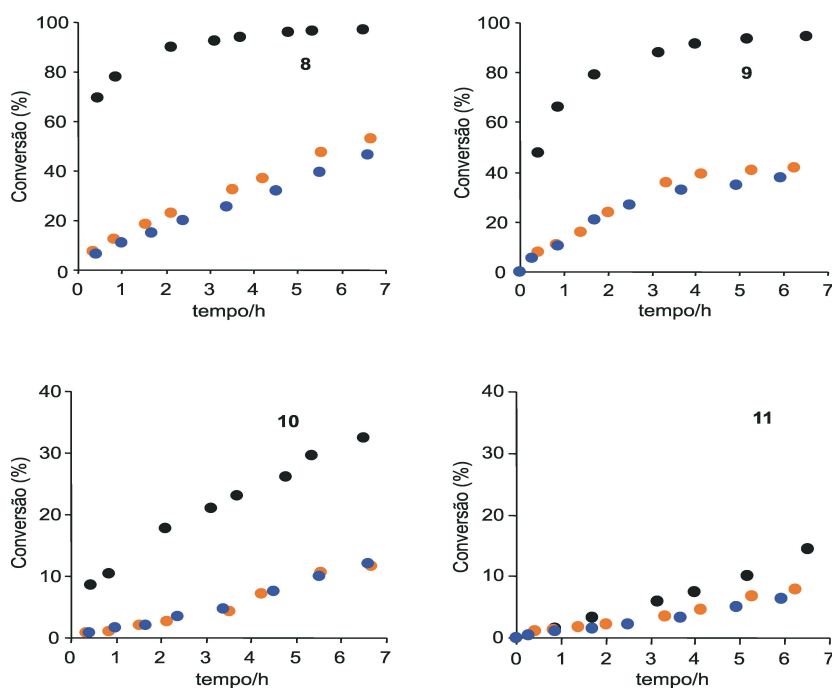


Figura 3.9: Curvas de conversão vs. tempo para a oxidação do ciclo-octeno usando o TBHP na presença de: MCM-41-Cl (**8**), MCM-41-Br (**9**), MCM-41-Cl-NEt₃ (**10**) e MCM-41-Br-NEt₃ (**11**) [(●) – 1^a ciclo; (●) – 2^a ciclo; (●) – 3^a ciclo].

Este desempenho é muito melhor do que o geralmente observado em fase homogénea para aductos do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{S}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{S} = \text{THF}, \text{NCMe}$)²³. Por exemplo, em condições reaccionais idênticas, o complexo $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{NCMe})_2$ origina uma conversão máxima de *ca.* 65%. A desactivação catalítica deve-se à elevada sensibilidade do complexo à água presente no meio reaccional.

Isto pode ser atribuído ao facto do material hospedeiro ter sido preparado por um método diferente o que originou uma maior ordem da estrutura porosa, conforme é evidenciado pela presença de quatro reflexões no difractograma de raios-X (Figura 3.1). Por exemplo, Oyama *et al.* referiram que as características da superfície siliciosa nos materiais que suportam espécies de molibdénio, influenciam a oxidação do metanol devido à adsorção de espécies intermediárias da reacção, indicando que a capacidade de adsorção do suporte pode afectar a actividade catalítica²⁴.

Tabela 3.3. Epoxidação do ciclo-octeno usando o TBHP na presença dos materiais **8-11**.

Amostra	$TOF^{[a]}$ ($\text{mmol g}^{-1}_{\text{cat}} \text{h}^{-1}$)	Conv. ^[b] (%)	Selectividade para o óxido de ciclo-octeno (%)
8 (1° ciclo)	38	100	100
8 (2° ciclo)	6	86	100
8 (3° ciclo)	5	76	100
9 (1° ciclo)	32	100	100
9 (2° ciclo)	6	84	100
9 (3° ciclo)	5	72	100
10 (1° ciclo)	5	56	80 ^[c]
10 (2° ciclo)	1	34	94 ^[c]
10 (3° ciclo)	1	29	93 ^[c]
11 (1° ciclo)	1	49	100
11 (2° ciclo)	1	27	100
11 (3° ciclo)	1	23	100

^[a] TOF calculada depois de 1 hora de reacção. ^[b] Conversão do ciclo-octeno ao fim de 24 horas. ^[c] Formou-se o 1,2-ciclo-octanodiol.

A estabilidade do MCM-41-Cl (**8**) e MCM-41-Br (**9**) na epoxidação do ciclo-octeno foi estudada usando o mesmo catalisador em vários ciclos reaccionais (Figura 3.9, Tabela 3.3). Em ambos os casos observou-se uma perda de actividade do primeiro para o segundo

ciclo reaccional, mas manteve-se praticamente constante do segundo para o terceiro ciclo reaccional. A selectividade para o epóxido manteve-se bastante elevada (Tabela 3.3). É possível que durante o primeiro ciclo reaccional, a reacção de epoxidação dentro dos mesoporos do suporte de sílica envolva um pequeno número de centros metálicos bastante activos e que algumas dessas espécies activas tenham sido desactivadas e/ou lixiviadas para a solução durante a reacção, conduzindo a um decréscimo de actividade do catalisador reciclado. É de notar que o perfil das curvas cinéticas, é bastante diferente do que geralmente está associado aos complexos do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{THF})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), sugerindo que o suporte mesoporoso influencia a reacção. Os resultados obtidos para os segundos e terceiros ciclos reaccionais, sugerem que a catálise é de natureza heterogénea, envolvendo espécies oxomolibdénio covalentemente ancoradas ao suporte, sendo interessante notar que a actividade catalítica dos catalisadores MCM-41-Cl (**8**) e MCM-41-Br (**9**) é semelhante. De acordo com os resultados de EXAFS, isto sugere que os halogéneos devem ter sido, pelo menos, parcialmente removidos durante o processo de funcionalização, pois os complexos dicloro do tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{S}_2$ ($\text{S} = \text{THF}, \text{NCMe}$) exibem, geralmente, actividade mais elevada do que os correspondentes complexos dibromo, devido à maior electrofilicidade do centro metálico²⁵.

As propriedades catalíticas do MCM-41-Cl (**8**) foram também testadas para a epoxidação de outras olefinas, uma vez que o ciclo-octeno tem uma elevada reactividade e baixa tendência para a abertura do epóxido. Os valores de *TOF* e da conversão de olefinas estão apresentados na Figura 3.10.

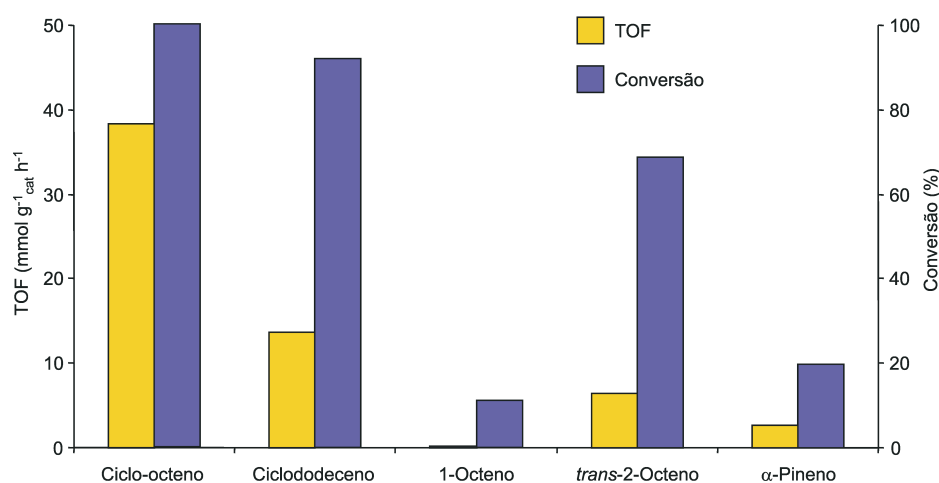
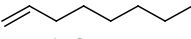
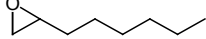
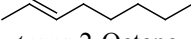
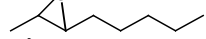
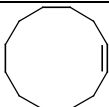
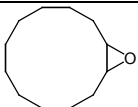


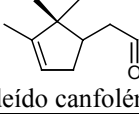

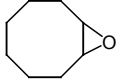
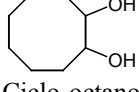


Figura 3.10: Oxidação de olefinas usando o TBHP a 55 °C na presença do MCM-41-Cl (**8**). O *TOF* foi calculado depois de 1 hora de reacção e a conversão do substrato ao fim de 24 horas.

Tabela 3.4: Olefinas testadas na epoxidação e respectivos produtos.

Substrato	[Cat] TBHP	Produto
 1-Octeno		 Óxido de octano
 <i>trans</i> -2-Octeno		 Óxido de octano
 Ciclododeceno		 Óxido de ciclododeceno
 α-Pineno		 Óxido de α-pineno
		 Aldeído canfolénico
 Ciclo-octeno		 Óxido de ciclo-octeno
		 1,2-Ciclo-octanodiol

Este catalisador oxida o 1-octeno, o *trans*-2-octeno e o ciclododeceno com excelente selectividade para o epóxido correspondente, sendo este o único produto encontrado.

O MCM-41-Cl (**8**) é menos reactivo para ligações carbono-carbono terminais (*e.g.* 1-octeno), do que para olefinas mais substituídas com duplas ligações mais nucleofílicas (*e.g.* *trans*-2-octeno). Para substratos maiores que o ciclo-octeno (*e.g.* ciclododeceno), a reacção é mais lenta. Na oxidação do α-pineno, quer o óxido de α-pineno quer o aldeído canfolénico são produzidos com 50% de selectividade e 20% de conversão (Tabela 3.4).

Os materiais preparados na presença de trietilamina, MCM-41-Cl-NEt₃

(**10**) e MCM-41-Br-NEt₃ (**11**), são menos activos na epoxidação do ciclo-octeno do que os preparados na ausência da amina (**8** e **9**). No caso do MCM-41-Cl-NEt₃ (**10**), a actividade catalítica observada no primeiro ciclo reaccional é superior à observada para o material MCM-41-Br-NEt₃ (**11**). No segundo ciclo reaccional ocorre um decréscimo da actividade catalítica e ambos os materiais (**10** e **11**) exibem curvas cinéticas similares (Figura 3.9). Estes resultados são provavelmente uma consequência da elevada quantidade de metal no material (~ 4% em massa de molibdénio).

Como já foi discutido antes, os estudos de EXAFS realizados antes da reacção catalítica, indicam a presença de espécies dinucleares com ligações oxo em ponte no material MCM-41-Cl-NEt₃ (**10**). Na presença de TBHP, os dímeros podem transformar-se em espécies monometálicas activas¹⁸. A lixiviação de espécies mononucleares activas para a solução pode contribuir para a diminuição da actividade entre o segundo e o terceiro ciclo reaccional. O material MCM-41-Cl-NEt₃ (**10**) é o único que forma o 1,2-ciclo-octanodiol como produto secundário da reacção. A abertura do anel epóxido ocorre quando

a acidez de Lewis, dos centros metálicos de Mo^{VI} , que activam o peróxido, é suficiente para converter o epóxido no diol correspondente (*vd.* Cap. 2, Figura 2.1). Se a interacção da NEt_3 com a superfície resultasse num aumento de acidez de alguns silanóis capazes de decompor o epóxido, então a abertura do anel deveria também ser observada na presença do MCM-41-Br- NEt_3 (**11**), o que não é o caso. Assim a produção de 1,2-ciclo-octanodiol deve em alternativa, ser devida a certas espécies oxometálicas diferentes formadas durante a reacção.

3.5- Oxidação catalítica de álcoois

A oxidação de álcoois a ácidos carboxílicos, aldeídos ou cetonas são transformações sintéticas fundamentais. Existe alguma literatura^{8,24} sobre a utilização de óxidos de molibdénio na desidrogenação de álcoois em fase gasosa (ODH). Complexos de ruténio podem oxidar álcoois na presença de TBHP em meio básico através de intermediários activos do tipo Ru-O-O-*t*-Bu, que funcionam como aceitadores de prótons²⁶. Espécies desta natureza podem também ser formadas pela reacção do TBHP com complexos de molibdénio do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3$) onde L_2 é um ligando de azoto bidentado¹⁵. Consequentemente, decidiu-se estudar o potencial catalítico dos materiais (**8-11**) na oxidação em fase líquida de um conjunto de álcoois alifáticos e benzílicos (Figura 3.11), nomeadamente: álcool benzílico, álcool fenetílico, ciclo-hexanol, ciclo-octanol, ciclo-hexilmetanol, 1-ciclo-hexiletanol, 1-octanol e (1R, 2S, 5R)-(-)-mentol (Tabela 3.5).

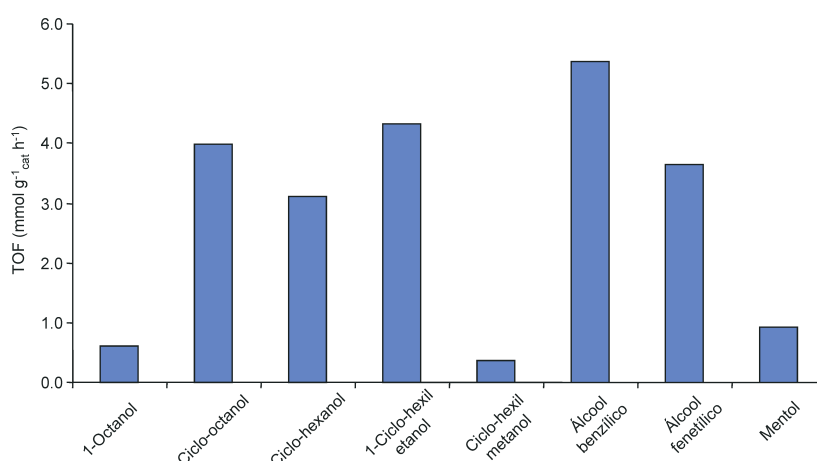
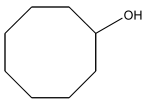
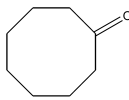
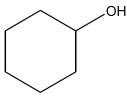
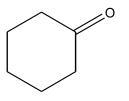
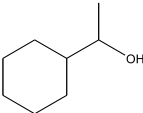
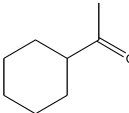
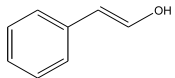
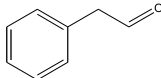
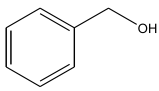
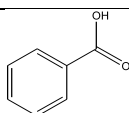
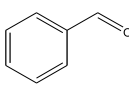
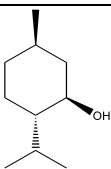
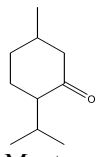


Figura 3.11: Oxidação de álcoois usando o TBHP a 55°C na presença de MCM-41-Cl- NEt_3 (**10**), o *TOF* foi calculada após uma 1 h de reacção.

Foram levadas a cabo experiências sem o catalisador para comparação, e quando necessário, a conversão com o catalisador foi calculada subtraindo a contribuição não catalítica da conversão total, encontrando-se os resultados na Tabela 3.5. Contudo, sem o TBHP a oxidação dos álcoois não ocorre e o MCM-41 (7) não apresenta actividade catalítica significativa.

Tabela 3.5: Oxidação de álcoois usando o TBHP a 55°C na presença de materiais 8-11.

Substrato	Catalisador	Conv. ^[a] (%)	Selec. para o carbonilo ^[b] (%)	Produto
 Ciclo-octanol	8	7	100	 Ciclo-octanona
	9	7	100	
	10 (1º ciclo)	53	100	
	10 (2º ciclo)	48	100	
	10 (3º ciclo)	38	100	
	11	—	—	
	sem catalisador	29	100	
 Ciclo-hexanol	8	—	—	 Ciclo-hexanona
	9	2	100	
	10	48	100	
	11	—	—	
	sem catalisador	11	100	
 1-Ciclo-hexiletanol	8	6	100	 1-Ciclo-hexiletanona
	9	5	100	
	10	43	100	
	11	2	100	
	sem catalisador	12	100	
 Álcool fenético	8	4	100	 2-Feniletanal
	9	6	100	
	10	59	100	
	11	8	100	
	sem catalisador	10	100	
 Álcool benzílico	8	2	89 ^[c]	 Ácido benzóico
	9	12	85 ^[c]	
	10	45	67 ^[c]	
	11	19	100	
	sem catalisador	11	87 ^[c]	
				 Benzaldeído
 Mentol	8	10	100	 Mentona
	9	—	—	
	10	10	100	
	11	—	—	
	sem catalisador	2	100	

^[a] Conversão do substrato ao fim de 24 horas na presença do catalisador. A conversão é corrigida subtraindo a contribuição não catalítica da conversão observada. ^[b] Selectividade calculada como: (número de moles do produto formado)/(número total de moles de produto formado)×100. ^[c] Formou-se o ácido benzoico.

Todos os materiais derivatizados (**8-11**) são pouco activos na oxidação de álcoois alifáticos primários tais como o 1-octanol e o ciclo-hexilmetanol, obtendo-se menos de 3% de conversão para o aldeído correspondente (não constando da Tabela 3.5, por essa razão). Resultados promissores foram obtidos para a oxidação de álcoois alifáticos secundários e álcoois benzílicos na presença de MCM-41-Cl-NEt₃ (**10**). As conversões após 24 horas variaram entre 43% e 59% formando-se a cetona correspondente como produto principal (Tabela 3.5). Um valor de *TOF* máximo de 5.9 mmol g⁻¹_{cat} h⁻¹ foi observado para a oxidação do álcool benzílico a benzaldeído e a ácido benzóico (Figura 3.11). Este último é um produto secundário resultante da oxidação consecutiva do benzaldeído na presença do catalisador **10** originando um rendimento de 94% em ácido benzóico ao fim de 24 horas.

A reciclagem do catalisador **10** na oxidação do ciclo-octanol é comparável com a observada para a epoxidação do ciclo-octeno (Figura 3.12).

A lixiviação do metal é pouco significativa (< 5%) e é importante mencionar que a água formada como sub-produto na desidrogenação oxidativa de álcoois em fase gasosa pode contribuir para a solvatação de algumas espécies metálicas. Também estão indicados na Figura 3.12 os resultados obtidos na oxidação do ciclo-octanol em presença do complexo precursor MoO₂Cl₂(THF)₂ usando uma relação molar de 1% entre o catalisador e o substrato, sendo a curva cinética quase igual à obtida sem catalisador. Isto é outra boa indicação de que as espécies metálicas ancoradas no MCM-41-Cl-NEt₃ (**10**) têm uma estrutura diferente da do complexo precursor.

Para as reacções estudadas neste capítulo, a formação do aldeído ou da cetona resultam de um ataque nucleofílico no grupo álcool. É possível que algumas espécies de oxigénio nucleofílico possuam uma basicidade suficientemente elevada

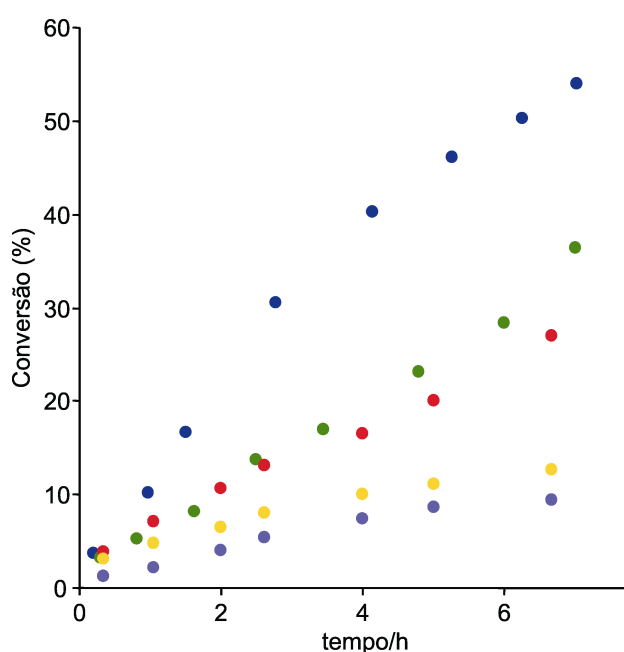


Figura 3.12: Curva da conversão versus tempo para a oxidação do ciclo-octanol usando o TBHP na presença do MCM-41-Cl-NEt₃ (**10**) [(●) – 1º ciclo; (●) – 2º ciclo; (●) – 3º ciclo], MoO₂Cl₂(THF)₂ (●), e sem catalisador (●).

para retirarem o hidrogénio da molécula de álcool. Uma característica distinta do catalisador MCM-41-Cl-NEt₃ (**10**) é a presença de dímeros de molibdénio com ligações oxo em ponte. Uma vez que a existência de outras espécies de molibdénio não pode ser confirmada, não é possível assumir que essas espécies são totalmente responsáveis pela desidrogenação oxidativa observada. Como já foi mencionado atrás, espécies dinucleares na presença de TBHP, podem em parte ser transformadas em espécies monometálicas. Num estudo levado a cabo por Marchi *et al.*²⁷, com espécies de molibdénio cataliticamente activas na superfície de um suporte de sílica, foi descrito que a dopagem desta superfície com sódio modificava as suas propriedades e geravam-se algumas espécies de molibdénio com coordenação tetraédrica. Estudos espectroscópicos (EXAFS e UV/Vis) realizados com catalisadores de molibdénio suportados em sílica, aplicados na conversão do etanol permitem concluir que a redução do catalisador pelo álcool é um processo complicado em que estão envolvidos pelo menos duas espécies distintas. Estes resultados indicam que o mecanismo da oxidação de álcoois em catalisadores suportados é complicado e requer um estudo envolvendo técnicas de caracterização *in situ* e possivelmente a utilização de compostos marcados isotopicamente²⁸.

3.6- Conclusões

Os complexos MoO₂X₂(THF)₂ (X = Cl, Br) foram imobilizados no MCM-41 (**7**) por impregnação directa. A utilização de trietilamina em reacções de ancoragem para activar a superfície da sílica, foi também estudada e as diferenças observadas nos comportamentos dos catalisadores estão relacionadas com a variação da estrutura das espécies oxomolibdénio. As espécies de molibdénio nos materiais MCM-41-Cl (**8**) e MCM-41-Br (**9**) encontram-se dispersas uniformemente na superfície siliciosa, promovendo uma boa actividade catalítica na epoxidação de olefinas com TBHP. A espectroscopia de EXAFS confirma que para baixas percentagens em massa de molibdénio as espécies à superfície são compostas por grupos isolados de dioxomolibdénio.

Quando foi utilizada a trietilamina para activar os grupos Si-OH na superfície, obtiveram-se materiais com maiores quantidades de espécies metálicas ancoradas. Os resultados de EXAFS mostram que neste caso, os fragmentos metálicos apresentam-se na forma de espécies diméricas ou poliméricas. O material formado com o complexo MoO₂Br₂(THF)₂ apresenta um número mais elevado de espécies mononucleares, revelando

que o material é um pouco diferente em termos de comportamento químico. Os materiais com maiores quantidades de metal, MCM-41-Cl-NEt₃ (**10**) e MCM-41-Br-NEt₃ (**11**) não foram muito activos na epoxidação de olefinas, mas apresentaram bons resultados para a oxidação de álcoois alifáticos secundários e benzílicos, especialmente o material MCM-41-Cl-NEt₃ (**10**) que contém dímeros com ligações oxo em ponte. Provavelmente, as espécies activas são formadas pela ruptura da ligação Mo-O-Mo na presença do TBHP.

3.7- Bibliografia

1. (a) I. W. C. E. Arends, R.A. Sheldon, *Topics in Catalysis*, **19**, 133, (2002); (b) M. G. Clerici, *Topics in Catalysis*, **19**, 373, (2000).
2. M. E. Davis, C. Montes, J. M. Garces, *ACS Sym. Ser.*, **291**, 398 (1989).
3. M. E. Davis, *Nature*, **352**, 320 (1991).
4. Q. H. Huo, R. R. Xu, S. G. Li, Z. G. Ma, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 875 (1992).
5. (a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992); (b) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. -W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
6. (a) Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **8**, 1147 (1996); (b) S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680 (1993).
7. (a) K. Moller, T. Bein, *Chem. Mater.*, **10**, 2950 (1998); (b) T. Maschmeyer, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **3**, 71 (1998) (c) D. E. De Vos, M. Dams, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Chem. Rev.*, **102**, 3615 (2002).
8. I. J. Shannon, T. Maschmeyer, R. D. Oldroyd, G. Sankar, J. M. Thomas, H. Pernot, J.-P. Balikdjian, M. Che, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 1495 (1998).
9. P. Ferreira, I. S. Gonçalves, F. E. Kühn, A. D. Lopes, M. A. Martins, M. Pillinger, A. Pina, J. Rocha, C. C. Romão, A. M. Santos, T. M. Santos, A. A. Valente, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2263 (2000).
10. (a) X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Miller, H. Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6525 (1997); (b) P. L. Llewellyn, F. Schüth, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. K. Unger, *Langmuir*, **11**, 574 (1995).

11. (a) B. Marler, U. Oberhagemann, S. Voltmann, H. Gies, *Microporous Mater.*, **6**, 375 (1996); (b) W. Hammond, E. Prouzet, S. D. Mahanti, T. J. Pinnavaia, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **27**, 19 (1999).
12. M. S. Morey, S. O'Brien, S. Schwarz, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **12**, 898 (2000).
13. G. Sankar, M. A. Roberts, J. M. Thomas, G. U. Kulkarni, N. Rangavittal, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.*, **119**, 210 (1995).
14. S. P. Cramer, K. O. Hodgson, W. O. Gillum, L. E. Mortenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3398 (1978).
15. F. E. Kühn, M. Groarke, É. Bencze, E. Herdtweck, A. Prazeres, A. M. Santos, M. J. Calhorda, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, M. Pillinger, *Chem. Eur. J.*, **8**, 2370 (2002).
16. J. Evans, J. T. Gauntlett, J. F. W. Mosselmans, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 107 (1990).
17. M. Cindrić, N. Strukan, V. Vrdoljak, M. Devčić, Z. Veksli, B. Kamenar, *Inorg. Chim. Acta*, **304**, 260 (2000).
18. S. Leinonen, D. C. Sherrington, A. Sneddon, D. McLoughlin, J. Corker, C. Canevali, F. Morazzoni, J. Reedijk, S. B. D. Spratt, *J. Catal.*, **183**, 251 (1999).
19. G. N. Schrauzer, L. A. Hughes, N. Strampach, *Z. Naturforsch. B*, **37**, 380 (1982).
20. M. S. Rau, C. M. Kretz, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, *Organometallics*, **12**, 3447 (1993).
21. (a) D. Saurenz, F. Demirhan, P. Richard, R. Poli, H. Sitzmann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1415 (2002); (b) E. Collange, J. A. Garcia, R. Poli, *New J. Chem.*, **26**, 1249 (2002).
22. H. Arzoumanian, R. Lai, S. Le Bot, M. Pierrot, F. Ridouane, *Inorg. Chim. Acta*, **182**, 173 (1991).
23. F. E. Kühn, E. Herdtweck, J. J. Haider, W. A. Herrmann, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, C. C. Romão, *J. Organomet. Chem.*, **583**, 3 (1999).
24. M. Seman, J. N. Kondo, K. Domen, R. Radhakrishnan, S. T. Oyama, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12965 (2002);
25. (a) F. E. Kuhn, A. D. Lopes, A. M. Santos, E. Herdtweck, J. J. Haider, C. C. Romão, A. G. Santos, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **151**, 147 (2000); (b) F. E. Kuhn, A. M. Santos, A. D. Lopes, I. S. Gonçalves, E. Herdtweck, C. C. Romão, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **164**, 25 (2000).

26. W.-H. Fung, W.-Y. Yu, C.-M. Che, *J. Org. Chem.*, **63**, 2873 (1998).
27. A. J. Marchi, E. J. Lede, F. G. Requejo, M. Rentería, S. Irusta, E. A. Lombardo, E. E. Miro, *Catal. Lett.*, **48**, 47 (1997).
28. Y. Kikutani, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **142**, 247 (1999).

Capítulo 4

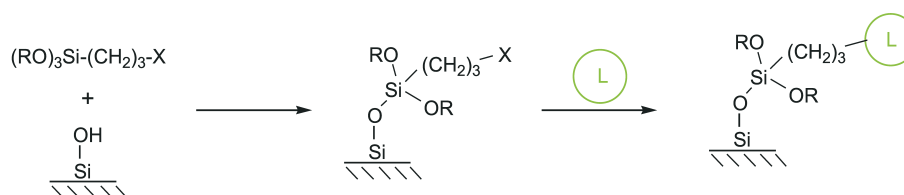
Ancoragem de óxidos metálicos ao MCM-41 funcionalizado com o grupo bipyridilo

Capítulo 4	91
4.1- Introdução	93
4.2- Síntese dos materiais	94
4.3- Caracterização dos materiais no estado sólido	97
<i>Difracção de raios-X de pós</i>	97
<i>Isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de azoto</i>	99
<i>Análise termogravimétrica</i>	101
<i>Espectroscopia vibracional</i>	101
<i>Espectroscopia de RMN de ^{13}C e ^{29}Si</i>	103
<i>Estudos de EXAFS</i>	109
4.4- Epoxidação catalítica	114
4.5- Conclusões	117
4.6- Bibliografia	118

4.1- Introdução

A sílica, a alumina e outros óxidos inorgânicos foram amplamente utilizados como suportes para a imobilização de espécies com actividade catalítica ou fotoquímica¹. Na última década, os materiais do tipo M41S emergiram como suportes promissores devido às suas propriedades estruturais únicas². Estes materiais apresentam superfícies cobertas por grupos hidroxilo que facilitam a preparação de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos.

Um método muito utilizado é a organofuncionalização da superfície por meio de um alcoxissilano de fórmula $(\text{RO})_3\text{Si-L}$, sendo L um grupo orgânico alifático, aromático ou uma cadeia orgânica contendo outros grupos funcionais que poderão permitir a construção de novas moléculas orgânicas em várias etapas dentro dos poros do suporte, conforme mostra o esquema 4.1.



Esquema 4.1

Estas derivatizações, estabelecem ligações covalentes fortes entre o suporte e a molécula activa, ou entre o suporte e os ligandos espaçadores³. O grande interesse nestes materiais deve-se às suas propriedades finais, uma vez que apresentam as características físicas do suporte usado, enquanto que as suas propriedades químicas são devidas à parte orgânica presente na superfície⁴. Desta forma, as propriedades químicas dos materiais podem ser reajustadas a partir da escolha do grupo orgânico a ser imobilizado. A química de inclusão de óxidos metálicos em materiais ordenados mesoporosos, como o MCM-41, foi investigada sob várias vertentes⁵⁻⁷. Em particular, complexos de metais de transição ligados a bipyridina têm sido incorporados por meio de impregnação directa em solução ou por troca iónica^{8,9}.

Os oxocomplexos de molibdénio(VI) e rénio(VII) são excelentes candidatos para a coordenação com bases de Lewis (*e.g.* bipyridina) e são activos em catálise oxidativa (*vd.* Cap. 2). Esta actividade catalítica leva a que seja demonstrado interesse na sua heterogeneização, de modo a tornar o catalisador resultante mais estável e mais acessível a nível de separação do meio reaccional e reciclagem.

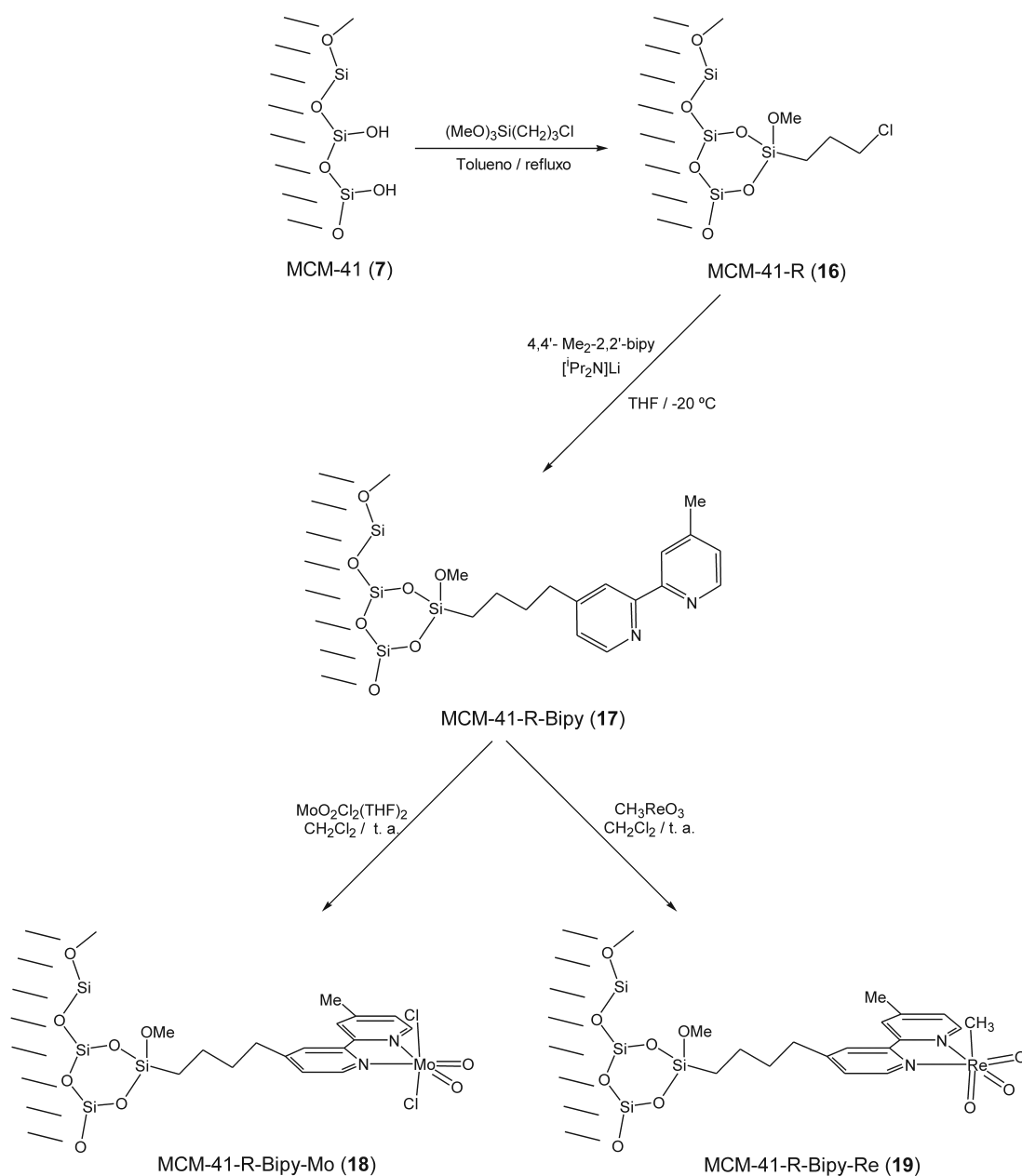
Neste capítulo funcionalizou-se o MCM-41 (7) com grupos 4,4'-dialquil-2,2'-bipyridina não simétricos ancorados covalentemente por organofuncionalização, seguindo o raciocínio apresentado no Esquema 4.1. A preparação dos catalisadores heterogéneos de Mo^{VI} e Re^{VII} envolveram apenas a adição dos respectivos complexos [MoO₂Cl₂(THF)₂ e CH₃ReO₃ (13)] ao suporte derivatizado.

A textura e a natureza das espécies ligadas à superfície dos materiais sintetizados foram estudadas por técnicas de adsorção de azoto, difracção de raios-X de pós, RMN de ²⁹Si MAS e CP/MAS e espectroscopia de FTIR. Os estudos de RMN de ¹³C CP/MAS, absorção de raios-X (EXAFS) e espectroscopia de FTIR permitiram elucidar a natureza das interacções hóspede-hospedeiro e a estrutura das espécies metálicas suportadas. A sua actividade catalítica foi também testada em catálise oxidativa, em particular, na epoxidação de olefinas.

4.2- Síntese dos materiais

O MCM-41 (7) utilizado neste trabalho como suporte, foi sintetizado por tratamento hidrotérmico (*vd.* Cap. 6). Para a preparação dos materiais funcionalizados pretendidos pensou-se, inicialmente, que estes poderiam ser preparados por reacção directa

do MCM-41 (**7**) com os aductos $\{4\text{-}[\text{Si}(\text{OMe})_3(\text{CH}_2)_4]\text{-4'-metil-2,2'-bipiridina}\}\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ ou $\{4\text{-}[\text{Si}(\text{OMe})_3(\text{CH}_2)_4]\text{-4'-metil-2,2'-bipiridina}\}\text{ReO}_3\text{CH}_3$. No entanto, a preparação do ligando 4- $[\text{Si}(\text{OMe})_3(\text{CH}_2)_4]\text{-4'-metil-2,2'-bipiridina}$ apresentou dificuldades consideráveis, devido à reactividade do grupo trimetoxissilano, o produto apareceu sempre de forma polimérica. A alternativa que se impôs foi organofuncionalizar o MCM-41 (**7**) com cloropropilsilano e, posteriormente, levar a cabo as outras reacções para construir o material desejado (Esquema 4.2).



Assim, refluxando o MCM-41 (**7**) desidratado numa solução de tolueno contendo o 3-cloropropiltrimetoxissilano sob atmosfera de azoto, isolou-se o MCM-41-R (**16**) com uma quantidade de cloro de *ca.* 1.65 mmol g⁻¹. Isto significa que existem 1.2 átomos de cloro por nm² de superfície, que é semelhante aos valores determinados experimentalmente para a concentração dos grupos Si-OH na superfície do MCM-41 calcinado¹⁰. A razão molar C:Cl no material **16** (4.3:1) sugere que os grupos metoxilo são eliminados para formar pelo menos uma ligação Si-O-Si.

O MCM-41 funcionalizado com os grupos biperidilo foi preparado aplicando o método descrito por Ellison e Iwamoto para a síntese de biperidinas não-simétricas¹¹. Em particular, neste trabalho um dos grupos metilo da 4,4'-dimetil-2,2'-biperidina foi convertido em CH₂⁻ por adição de di-isopropilamideto de lítio, reagindo em seguida com o **16** e originando o MCM-41-R-Bipy (**17**). A análise elementar do **17** indicou que a quantidade de cloro, diminuiu de 1.65 mmol g⁻¹ para 1.07 mmol g⁻¹ em relação ao material **16**, e o valor determinado para o azoto foi de 0.58 mmol g⁻¹. Isto indica que cerca de 21% dos grupos cloro no material **16** foram eliminados por substituição nucleofílica pelos ligandos biperidina ancorados covalentemente (Esquema 4.2).

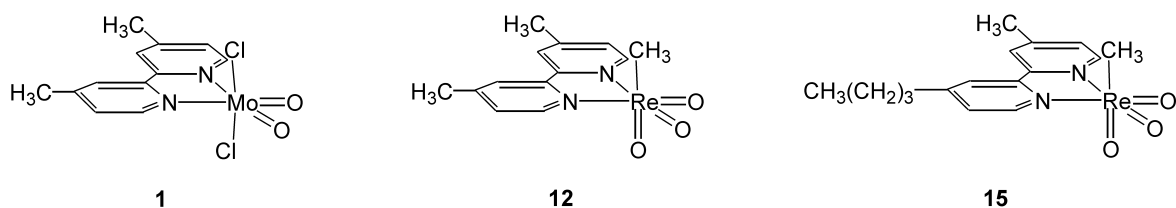
A imobilização dos complexos metálicos efectuou-se por difusão de um excesso dos complexos MoO₂Cl₂(THF)₂ ou CH₃ReO₃ (**13**) através do suporte MCM-41-R-Bipy (**17**). Os complexos dissolvidos em diclorometano foram deixados em contacto com o material funcionalizado **17**, à temperatura ambiente e durante algumas horas. Após a fixação dos complexos resultaram dois materiais, sendo um deles um sólido azul claro, denominado MCM-41-R-Bipy-Mo (**18**), contendo 8.3% em massa de Mo (0.87 mmol g⁻¹) e 9.06% em massa de Cl (2.55 mmol g⁻¹). Assumindo que a relação N:Cl (cloro por reagir) é invariável no material MCM-41-R-Bipy-Mo (**18**), quando comparado com o MCM-41-R-Bipy (**17**), isso quer dizer que, *ca.* 0.9 mmol g⁻¹ correspondem ao conteúdo de cloropropilsilano no material **18**. O valor para o restante cloro (1.65 mmol g⁻¹) é devido à retenção estequiométrica do fragmento MoCl₂. No entanto, a diminuição da percentagem de carbono na passagem do material **17** (13.5%) para o **18** (11.5%) é devido à reacção de espécies MoO₂Cl₂ com o material **17** (0.87 mmol g⁻¹). É de notar que nesta etapa o material MCM-41-R-Bipy (**17**) exibiu uma capacidade reactiva mais elevada que o material MCM-41-Si(OEt)₃(CH₂)₂C≡N¹². O material funcionalizado com o ligando nitrilo foi tratado com

um excesso de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ em diclorometano, isolando-se um produto com apenas 1 % em massa de molibdénio¹².

A aproximação usada neste trabalho é similar à apresentada por Sherrington *et al.*, em que espécies Mo^{VI} foram suportadas numa resina de polibenzimidazolo¹³.

O material MCM-41-R-Bipy-Re (**19**) preparado a partir do suporte **17** com o complexo CH_3ReO_3 (**13**) continha 10.24% em massa de rénio (0.55 mmol g^{-1}) dando uma razão molar Re:N de 1:1.1. Os materiais **18** e **19** foram armazenados em atmosfera inerte, pois são sensíveis ao ar e à humidade e o material MCM-41-R-Bipy-Re (**19**) é também sensível à luz.

Prepararam-se ainda outros complexos: $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-dimetil-2,2'}\text{-bipiridina})$ (**1**), $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)(4,4'\text{-dimetil-2,2'}\text{-bipiridina})$ (**12**) e o $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)(4\text{-}(n\text{-butil})\text{-4'}\text{-metil-2,2'}\text{-bipiridina})$ (**15**) que foram, posteriormente, utilizados como modelos nos vários estudos levados a cabo com os catalisadores **18** e **19**. O ligando 4-(*n*-butil)-4'-metil-2,2'-bipiridina (**14**) foi isolado de acordo com o método descrito na literatura¹¹ (*vd.* Cap. 6).



Esquema 4.3

4.3- Caracterização dos materiais no estado sólido

Difracção de raios-X de pós

O difractograma de raios-X de pós do MCM-41 (**7**) apresenta quatro reflexões, indexadas assumindo uma célula unitária hexagonal como (100), (110), (200), (210), podendo então dizer-se que a amostra era de elevada qualidade (Figura 4.1). O valor de d para a reflexão (100) é de 36.3 \AA originando uma constante de rede $a = 41.9 \text{ \AA}$. Quatro reflexões foram também observadas no material organofuncionalizado MCM-41-R (**16**) (Figura 4.1). Comparando com o MCM-41 (**7**) as intensidades destas reflexões estão quase inalteradas, existindo apenas um ligeiro desvio para valores mais altos de 2θ ($d_{100} = 35.4$

Å, $a = 40.9$ Å). Carvalho *et al.*¹⁴ descreveram uma contração similar da célula unitária hexagonal para o material resultante da reacção do MCM-41 com 3-aminopropiltrimetoxissilano, como sendo atribuída à imobilização de grupos aminopropilsilano na superfície dos canais, mas em locais com defeito. Este processo reduziu o número de locais com defeito no material, originando uma estrutura mais densa com um valor de a menor e uma redução do diâmetro dos poros.

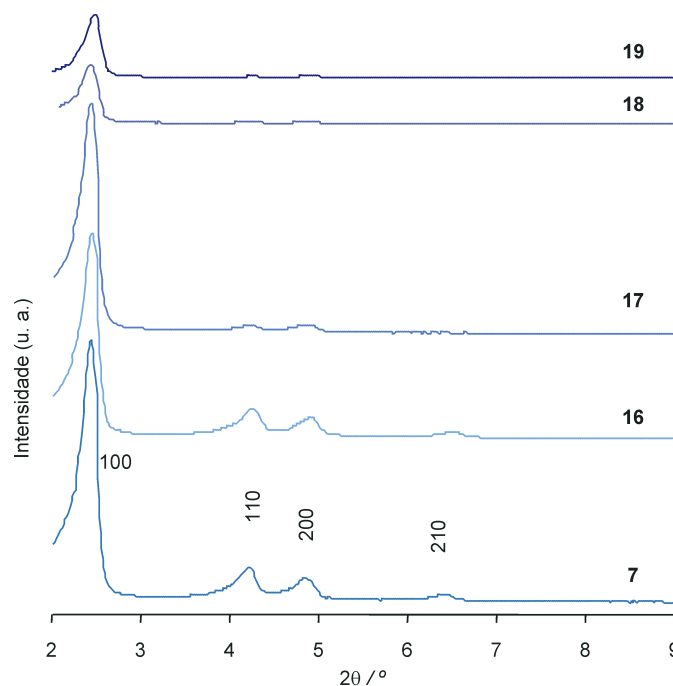


Figura 4.1: Difractogramas de raios-X de pós de: MCM-41 (**7**), MCM-41-R (**16**), MCM-41-R-Bipy (**17**), MCM-41-R-Bipy-Mo (**18**) e MCM-41-R-Bipy-Re (**19**).

A funcionalização do MCM-41-R (**16**) com grupos bipyridilo e subsequente adição do fragmento MoO_2Cl_2 resultou na expansão da célula unitária hexagonal, como foi revelado pelos parâmetros de rede para o MCM-41-R-Bipy (**17**) ($a = 41.6$ Å) e MCM-41-R-Bipy-Mo (**18**) ($a = 42.3$ Å). Foram observadas três reflexões para estes dois materiais, indicando retenção da simetria hexagonal. É no entanto evidente, que as intensidades das reflexões (100), (110) e (200) do MCM-41-R-Bipy-Mo (**18**) foram reduzidas consideravelmente quando comparadas com o MCM-41 (**7**). Isto não deve ser interpretado como uma perda significativa de ordem na estrutura porosa^{5b}, mas sim como o resultado da diminuição da dispersão dos raios-X devido à presença dos complexos nos poros do material^{15,16}. Um fenómeno similar foi observado para os complexos de molibdénio(II)

com ligações múltiplas metal-metal, ancorados no MCM-41¹⁷. Conforme mostra a Figura 4.1, os resultados para o catalisador MCM-41-R-Bipy-Re (**19**) são semelhantes aos analisados para o catalisador de molibdénio, MCM-41-R-Bipy-Mo (**18**), verificando-se por um lado a retenção da estrutura, dado que o número de reflexões permaneceu inalterado, e por outro a contracção da célula unitária, devido à diminuição das intensidades das reflexões.

Isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de azoto

Os estudos de adsorção-dessorção de azoto foram realizados em colaboração com a Dr.^a Anabela Valente, na Universidade de Aveiro.

A isotérmica de adsorção-dessorção de azoto a 77 K para a amostra de MCM-41 (**7**) é apresentada na Figura 4.2. A isotérmica é do tipo IV, e é característica dos sólidos mesoporosos (poros com largura entre 2 e 50 nm), de acordo com a classificação IUPAC (vd. Cap. 6)¹⁸.

Os parâmetros texturais calculados ($S_{BET} = 1029 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $V_p = 0.81 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, Tabela 4.1) estão de acordo com os da literatura^{19,20}. A isotérmica é completamente reversível, não havendo indícios de histerese, resultante de condensação/evaporação capilar no meio mesoporoso.

Tabela 4.1: Parâmetros texturais das amostras **7, 17-19** determinados a partir das isotérmicas de azoto a 77 K.

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	ΔS_{BET} (%) ^a	V_p ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	ΔV_p (%) ^b
MCM-41 (7)	1029	—	0.81	—
MCM-41-R-Bipy (17)	718	-30	0.37	-54
MCM-41-R-Bipy-Mo (18)	539	-48	0.27	-66
MCM-41-R-Bipy-Re (19)	574	-44	0.28	-66

^a Variação da área superficial em relação ao MCM-41 (**7**). ^b Variação do volume total de poros em relação ao MCM-41 (**7**).

Um degrau bem definido é observado entre pressões relativas de 0.32 e 0.42, resultante da condensação de azoto no interior dos mesoporos primários. O facto deste degrau estar bem definido reflecte a uniformidade do tamanho de poros, sendo confirmado pela representação do volume diferencial de gás adsorvido em função do tamanho de

poros, que mostra uma distribuição uniforme do tamanho de poros (PSD). Se a média do diâmetro de poros for tomada como o máximo da curva PSD, então observando com atenção a Figura 4.2 o valor obtido será de 3.4 nm.

O material funcionalizado MCM-41-R-Bipy (17) e os eventuais catalisadores MCM-41-R-Bipy-Mo (18) e MCM-41-R-Bipy-Re (19) também deram origem a isotérmicas de adsorção do tipo IV indicando que as características texturais do suporte de sílica são preservadas durante as experiências de inclusão e que os canais permaneceram acessíveis (Figura 4.2). Cada uma das modificações levadas a cabo para preparar estas duas amostras conduziram a uma diminuição significativa da capacidade máxima de adsorção de azoto para valores mais elevados de p/p_0 , e ambos os valores de área superficial e volume de poros diminuem (Tabela 4.1).

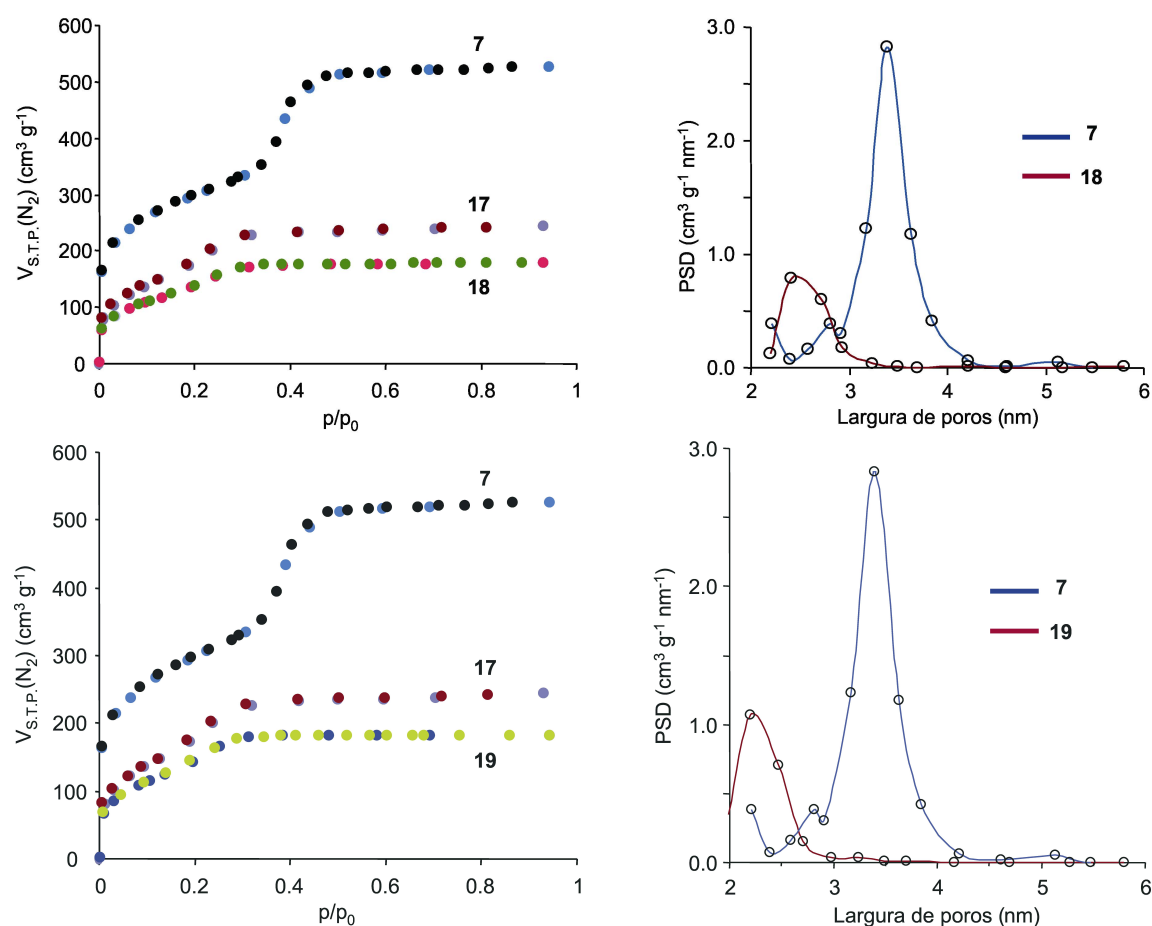


Figura 4.2: Isotérmicas de azoto a 77 K de: MCM-41 (7) [adsorção (●) dessorção (○)], MCM-41-R-Bipy (17) [adsorção (●) dessorção (○)], MCM-41-R-Bipy-Mo (18) [adsorção (●) dessorção (○)] e MCM-41-R-Bipy-Re (19) [adsorção (●) dessorção (○)]. Curvas de distribuição do tamanho de poros para MCM-41 (7) (—), MCM-41-R-Bipy-Mo (18) (—) e MCM-41-R-Bipy-Re (19) (—).

Os valores obtidos são comparáveis com os de outras sílicas mesoporosas modificadas²¹. No entanto, a altura do passo de condensação capilar é bastante menos acentuado no caso dos materiais modificados. Os valores de p/p_0 dos pontos de inflexão das isotérmicas decrescem à medida que o MCM-41 foi sendo funcionalizado. Isto foi atribuído a alterações na distribuição do tamanho de poros devido à imobilização de complexos volumosos na superfície do MCM-41²¹. De facto, a comparação das curvas PSD entre o material hospedeiro MCM-41 (**7**) e os catalisadores MCM-41-R-Bipy-Mo (**18**) e MCM-41-R-Bipy-Re (**19**) revelam que a posição do máximo desloca-se de 3.4 nm para 2.4 nm no caso do **18** e de 3.4 nm para 2.3 nm no caso do **19**. O decréscimo na altura máxima, juntamente com um aumento da largura a meia altura, indicam uma distribuição mais heterogénea de poros nos materiais **18** e **19** (Figura 4.2).

Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica do MCM-41-R-Bipy-Re (**19**) mostra que o catalisador se decompõe em três passos até aos 750°C. É estável sobre azoto até por volta dos 50°C mas em seguida passa por uma perda de massa de 6.0% até aos 100°C e depois perde mais 2.3% até aos 200°C. Isto deve-se à decomposição/sublimação do MTO encapsulado (o MTO sublima a 100°C nestas condições)²². Depois, aquecendo até aos 750°C obtém-se uma massa residual de cerca de 81%. Por comparação, o aducto $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)(4,4'\text{-dimetil-2,2'\text{-bipiridina}})$ (**12**) é estável até aos 110°C. Decorre então uma abrupta perda de massa até aos 180°C, *ca.* de 24%, que corresponde à ruptura da ligação Re-N e sublimação do MTO não coordenado, e aos 750°C restam 42% de massa residual.

Espectroscopia vibracional

A presença da unidade cis-MoO_2^{2+} no MCM-41-R-Bipy-Mo (**18**) é confirmada pelo espectro de infravermelho que mostra duas bandas na zona esperada para as vibrações de elongação simétrica (941 cm^{-1}) e antissimétrica (911 cm^{-1}) que são atribuídas à elongação das ligações Mo=O.

O espectro de infravermelho do MCM-41-R-Bipy-Re (**19**) contém uma banda desdobrada a 917 cm^{-1} (922 e 912 cm^{-1}) que é observado apenas neste material. Esta banda é atribuída a uma vibração de elongação assimétrica (ν_{assim}) do grupo Re=O. Uma banda

atribuída às vibrações da elongação simétrica (ν_{sim}) associada à anterior deveria estar presente a frequências mais altas mas está provavelmente escondida sob uma banda larga a 961 cm^{-1} , atribuída ao MCM-41 (7). O espectro de Raman mostra mais claramente as bandas correspondentes às vibrações de elongação simétrica (ν_{sim}) e assimétrica (ν_{assim}) do $\text{Re}=\text{O}$ (940 e 918 cm^{-1} , Figura 4.3).

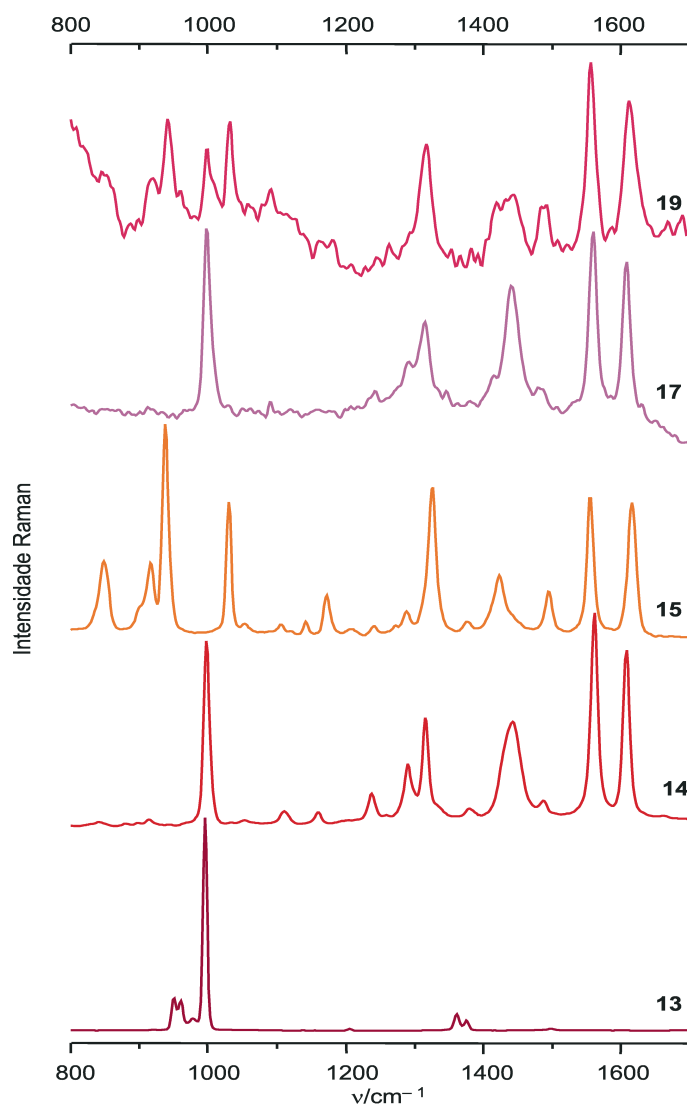


Figura 4.3: Espectros de Raman de: CH_3ReO_3 (13), 4-(*n*-butil)-4'-metil-2,2'-bipiridina (14), $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)(4-(n\text{-butil})-4'\text{-metil-2,2'-bipiridina})$ (15), MCM-41-R-Bipy (17) e MCM-41-R-Bipy-Re (19).

O complexo $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)(4-(n\text{-butil})-4'\text{-metil-2,2'-bipiridina})$ (15) apresenta os espectros de infravermelho e de Raman semelhantes, com bandas dos modos $\text{Re}=\text{O}$ a 940 e 916 cm^{-1} e 937 e 916 cm^{-1} , respectivamente. A partir do espectro de infravermelho do

composto $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)(4-(n\text{-butil})-4'\text{-metil-2,2'-bipiridina})$ (**15**) calculou-se a constante de força da vibração de elongação $\text{Re}=\text{O}$ ($7.41 \text{ mdyn } \text{\AA}^{-1}$) utilizando o método descrito na literatura²³. As bandas correspondentes ao CH_3ReO_3 (**13**) aparecem a 999 cm^{-1} , para o modo ν_{sim} e a 957 cm^{-1} , para o modo ν_{assim} apresentando uma constante de força de $8.46 \text{ mdyn } \text{\AA}^{-1}$ ²⁴. O decréscimo da constante de força indica um enfraquecimento das ligações $\text{Re}=\text{O}$, causado pela doação de electrões do ligando bipiridilo coordenado ao Re^{VII} ^{24,25}.

Outras evidências da formação de aductos ligados à superfície do tipo $\text{CH}_3\text{ReO}_3 \cdot (\text{N}-\text{N})$ no material MCM-41-R-Bipy-Re (**19**) vêm das bandas de Raman dos grupos bipiridilo ancorados. O precursor MCM-41-R-Bipy (**17**) apresenta duas bandas a 1598 e 1554 cm^{-1} atribuídas à vibração de elongação do anel piridilo, e uma banda a 997 cm^{-1} atribuída ao modo da vibração ($\beta\text{C-H}$) de deformação no plano do anel (Figura 4.3). O ligando 4-(*n*-butil)-4'-Me-2,2'-bipiridina apresenta três bandas idênticas. No complexo $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)(4-(n\text{-butil})-4'\text{-metil-2,2'-bipiridina})$ (**15**) estas bandas deslocam-se para 1615 , 1555 e 1030 cm^{-1} . Resultados semelhantes foram obtidos para o MCM-41-R-Bipy-Re (**19**) (bandas a 1611 , 1555 e 1031 cm^{-1}). O espectro de Raman deste material também contém uma banda fraca a 997 cm^{-1} . Isto pode ser atribuído à vibração de deformação $\beta\text{C-H}$ do ligando bipiridilo não coordenado ou em alternativa à vibração da elongação simétrica (ν_{sim}) da ligação $\text{Re}=\text{O}$ de moléculas de MTO agregadas mas não coordenadas que se encontram nos canais do suporte. O espectro de Raman dos complexos $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)(4,4'\text{-dimetil-2,2'-bipiridina})$ (**12**) e $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)(4-(n\text{-butil})-4'\text{-metil-2,2'-bipiridina})$ (**15**) apresentam uma banda de pouca intensidade a 555 cm^{-1} , atribuída à vibração de elongação da ligação $\text{Re}-\text{C}$ (que se encontra a 575 cm^{-1} no CH_3ReO_3 (**13**)) e também uma banda forte a *ca.* 475 cm^{-1} que não aparece nos espectros do ligando nem do CH_3ReO_3 (**13**). Esta última banda pode corresponder à vibração de deformação de $\text{C-Re}=\text{O}$ ²⁶.

Espectroscopia de RMN de ^{13}C e ^{29}Si

Todas as amostras foram analisadas por RMN de estado sólido de ^{29}Si MAS e CP/MAS e ^{13}C CP/MAS, encontrando-se os resultados resumidos na Tabela 4.2. O MCM-41 (**7**) apresentou dois picos largos convoluídos no espectro de RMN de ^{29}Si CP/MAS a -109.5 ppm e -100.3 ppm , associados às espécies Q^4 e Q^3 da estrutura siliciosa, sendo $\text{Q}^n = \text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$ (Figuras 4.4 e 4.5, Tabela 4.2).

Tabela 4.2: Dados de RMN ^{29}Si e ^{13}C CP/MAS para os materiais **7**, **16-19** (δ , ppm).

Atribuições	7	16	17	18	19
$(\text{O}_3\text{SiO})_3\text{-}\underline{\text{Si}}(\text{OMe})_n\text{CH}_2\text{R}$	—	-49.8, -58.7,	-59.4, -67.7	-58.3, -67.5	-58.7, -66.7
		-68.1			
$(\text{O}_3\text{SiO})_3\text{-}\underline{\text{Si}}\text{OH}$	-100.3	—	-102.0	-101.4	-102.0
$(\text{O}_3\text{SiO})_4\text{-}\underline{\text{Si}}$	-109.5	-109.2	-110.0	-109.8	-109.8
$\text{Si}(\text{OMe})_n\text{CH}_2\text{R}$	—	49.3	48.6	47.6	46.1
$\text{Si}(\text{OMe})_n\text{-}\underline{\text{CH}}_2\text{R}$	—	8.4	8.5	9.6	9.6
$\text{Si}(\text{OMe})_n\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}}_2\text{R}$	—	25.9	25.8	25.0	26.0 [‡]
$\text{Si}(\text{OMe})_n(\text{CH}_2)_2\text{-}\underline{\text{CH}}_2\text{Cl}$	—	45.8	45.7	47.6	46.1
$\text{Si}-(\text{CH}_2)_2\text{-}\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{-}4'\text{-Me-2,2'-bipy}$	—	—	34.4	35.4	35.0
$\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-}\underline{\text{CH}}_2\text{-}4'\text{-Me-2,2'-bipy}$	—	—	34.4	35.4	35.0
$\text{Si}-(\text{CH}_2)_4\text{-}4'\text{-}\underline{\text{Me}}\text{-2,2'-bipy}$	—	—	20.7	22.2	21.8
$\text{Si}-(\text{CH}_2)_4\text{-}4'\text{-Me-2,2'-}\underline{\text{bipy}}$	—	—	155.5, 148.8,	150.1, 123.3	155.0, 149.3,
			123.2		125.7

[‡] corresponde também ao sinal de $\text{Re-}\underline{\text{CH}}_3$.

Foi também observado um outro ombro pouco acentuado a -91.3 ppm atribuído às espécies Q^2 . A ancoragem do trimetoxissilano ao MCM-41 (**7**) resultou num decréscimo dos picos das espécies Q^3 e Q^2 e um simultâneo aumento do pico das espécies Q^4 . Isto é explicado pela esterificação dos grupos silanol (simples e geminais) na superfície via substituição nucleofílica nos átomos de silício dos ligandos orgânicos.

As Figuras 4.4 e 4.5 mostram que existem ainda átomos de silício do tipo Q^3 que não reagiram no MCM-41-R (**16**). Isto deve-se ao facto de alguns estarem inacessíveis por se encontrarem ligados entre si por pontes de hidrogénio $(\text{SiO})_3\text{Si-OH}\cdots\text{OH-Si}(\text{SiO})_3$ e por ocorrer impedimento que dificulta a esterificação de um elevado número destes grupos¹⁰.

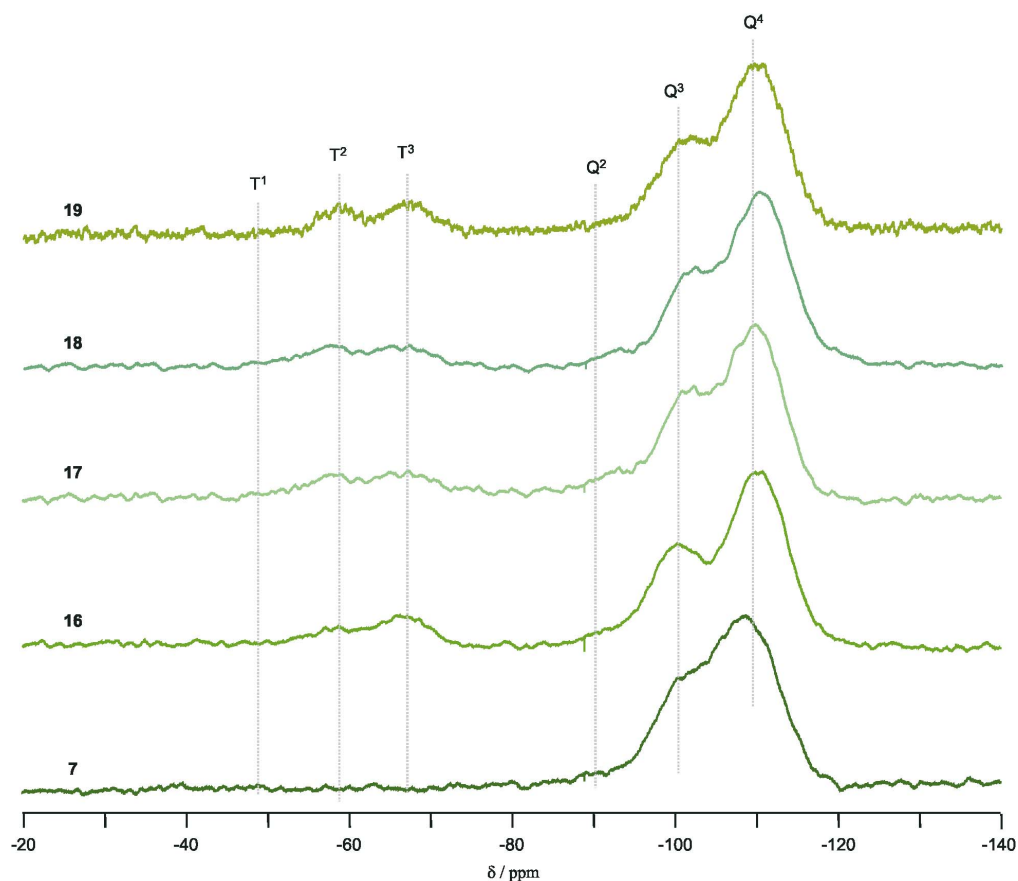


Figura 4.4: Espectros de RMN de ^{29}Si MAS de: MCM-41 (7), MCM-41-R (16) MCM-41-R-Bipy (17), MCM-41-R-Bipy-Mo (18) e MCM-41-R-Bipy-Re (19).

É importante realçar que, após o tratamento da superfície, alguns dos grupos hidroxilo ligados aos átomos de silício, transformaram-se em grupos -OR (R= alquilo). É então possível detectar as espécies Si-O presentes, representando-as por T^m , em que T representa o silício ligado tetraedricamente aos oxigénios e m , que varia entre 0 e 3, é o número de ligações ($T^m = R'Si(OSi)_m(OR)_{3-m}$), conforme ilustrado na Figura 4.5. O espectro de RMN de ^{29}Si CP/MAS do MCM-41-R (16) apresenta também dois sinais a -49.8 ppm e -58.7 ppm, atribuídos a espécies organossilícicas T^1 e T^2 . Um sinal pouco intenso e largo a -68.1 ppm foi atribuído às espécies T^3 .

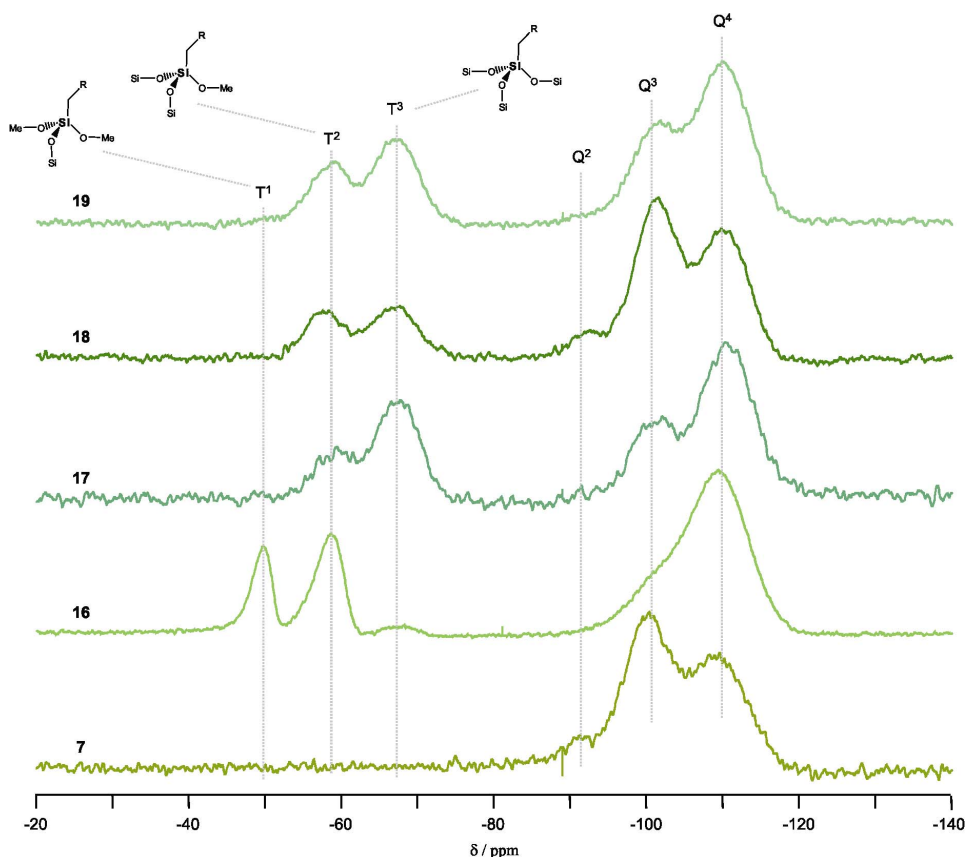


Figura 4.5: Espectros de RMN de ^{29}Si CP/MAS de: MCM-41 (7), MCM-41-R (16), MCM-41-R-Bipy (17), MCM-41-R-Bipy-Mo (18) e MCM-41-R-Bipy-Re (19).

Os espectros de RMN de ^{29}Si e ^{13}C , em concordância com os resultados da análise elemental (%C, %H, %Cl e %Si), indicam que a ancoragem do ligando orgânico foi feita por um ou dois grupos silanol (*vd.* Cap. 6).

A adição de bipyridina ao MCM-41-R (16) induziu alterações significativas no espectro de RMN de ^{29}Si CP/MAS para as espécies organossilícicas (Figura 4.5). A intensidade relativa do pico correspondente a T^3 encontra-se realçada no espectro do MCM-41-R-Bipy (17) em comparação com o MCM-41-R (16), sugerindo que os grupos alcoxissilano sofreram mais uma reação de condensação à superfície, durante a segunda etapa do processo de funcionalização.

O espectro de RMN de ^{13}C CP/MAS do MCM-41-R (16) exibe um pico a 49.3 ppm atribuído aos grupos metoxilo residuais e três picos finos a 45.8 ppm, 25.9 ppm e 8.4 ppm atribuídos aos carbonos metilênicos do espaçador ligado à superfície (Figura 4.6, Tabela 4.2).

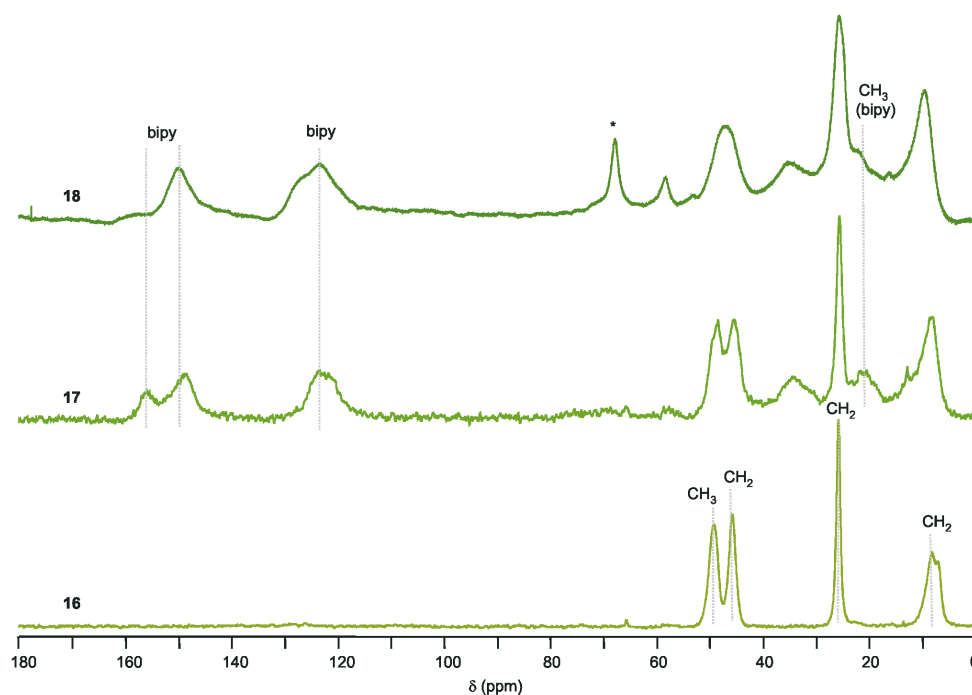


Figura 4.6: Espectros de RMN de ^{13}C CP/MAS de: MCM-41-R (**16**), MCM-41-R-Bipy (**17**) e MCM-41-R-Bipy-Mo (**18**). O sinal com * é um artefacto.

Provavelmente, os grupos piridilo e também o di-isopropilamideto de lítio promovem a reacção de substituição nos átomos de silício. Sabe-se que as aminas (*e.g.* trietilamina) activam superfícies com grupos silanol, em reacções de derivatização (*vd.* Cap. 3)²¹, tendo este efeito sido observado, previamente, na funcionalização do MCM-41 com o ligando 3-aminopropiltrialcoxissilano²⁷. O espectro de RMN de ^{13}C CP/MAS do MCM-41-R-Bipy (**17**) permite verificar a presença de grupos piridilo ligados covalentemente (Figura 4.6). Os picos largos a 155.5 ppm, 148.8 ppm e 123.2 ppm foram atribuídos aos carbonos da biperidina substituída (Tabela 4.2). Existem ainda mais dois picos largos a 34.4 ppm e 20.7 ppm. O primeiro não aparece no espectro do MCM-41-R (**16**) nem no espectro da 4,4'-dimetil-2,2'-biperidina sendo atribuído aos dois carbonos metilénicos $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{bipy}$, o que é um indicador de que a reacção de adição resultou.

Para confirmação destas atribuições preparou-se o ligando 4-(*n*-butil)-4'-metil-2,2'-biperidina (**14**)¹¹. O espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3) do ligando **14** apresenta dois sinais a 35.2 ppm e 32.5 ppm que são atribuídos a $-\text{CH}_2-\text{bipy}$ e $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{bipy}$, respectivamente. Os grupos 4'-metilo aparecem a 21.2 ppm e, consequentemente, o pico a 20.7 ppm no espectro do MCM-41-R-Bipy (**17**) é atribuído do mesmo modo. Há grupos cloropropilo

que não reagiram no MCM-41-R-Bipy (**17**), como é evidenciado pelo sinal a 45.7 ppm ($-\underline{\text{CH}_2\text{Cl}}$) e o sinal a 48.6 ppm indica a existência de grupos metoxilo residuais.

Os espectros de RMN de ^{29}Si e ^{13}C CP/MAS, do MCM-41-R-Bipy-Mo (**18**), que contém o fragmento MoO_2Cl_2 , não são muito diferentes do MCM-41-R-Bipy (**17**) (Tabela 4.2).

Para analisar da melhor maneira possível o espectro de RMN de ^{13}C CP/MAS do material **19**, fez-se a comparação com os espectros dos compostos modelo $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)(4,4'$ -dimetil-2,2'-bipiridina) (**12**) e $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)(4$ -(*n*-butil)-4'-metil-2,2'-bipiridina) (**15**), conforme se observa na Figura 4.7.

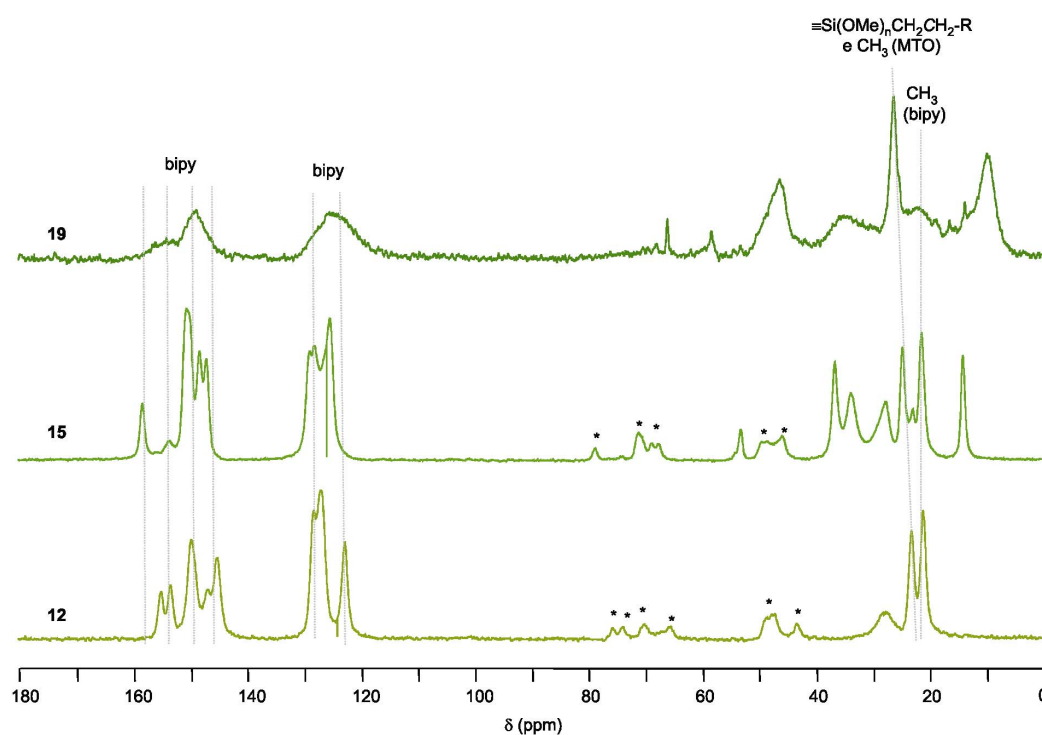


Figura 4.7: Espectros de RMN de ^{13}C CP/MAS de: $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)(4,4'$ -dimetil-2,2'-bipiridina) (**12**), $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)(4$ -(*n*-butil)-4'-metil-2,2'-bipiridina) (**15**) e MCM-41-R-Bipy-Re (**19**).

Os sinais com * são artefactos.

Desta forma foi possível atribuir os sinais dos complexos **12** e **15** e do material MCM-41-R-Bipy-Re (**19**) (resumidos na Tabela 4.2 apenas para **19**), verificando que não ocorreram alterações significativas na reacção do suporte organofuncionalizado MCM-41-R-Bipy (**17**) com o complexo CH_3ReO_3 (**13**).

Os estudos de EXAFS foram realizados em colaboração com o Dr. Martyn Pillinger, no *European Synchrotron Research Facility*, em Grenoble.

Os estudos de EXAFS na fronteira-K de Mo foram realizados no estado sólido e à temperatura ambiente, de modo a caracterizar o ambiente local médio dos centros de molibdénio no MCM-41-R-Bipy-Mo (**18**). Os complexos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ e $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-dimetil-2,2'-bipiridina})$ (**1**) foram utilizados como modelos estruturais.

O espectro de EXAFS do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ foi ajustado para três esferas Mo-O_t, Mo-O_{THF} e Mo-Cl (Tabela 4.3, Figura 4.8). No caso do aducto de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-dimetil-2,2'-bipiridina})$ (**1**), foram incluídas quatro esferas para os vizinhos O, N, Cl e C, de modo a aumentar a distância do átomo que absorve. As distâncias refinadas e os números de coordenação do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-dimetil-2,2'-bipiridina})$ (**1**) estão de acordo com a estrutura esperada (Tabela 4.3)²⁸.

Tabela 4.3: Parâmetros estruturais derivados de EXAFS de fronteira-K de Mo para $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$, $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-dimetil-2,2'-bipiridina})$ (**1**) e MCM-41-L-Bipy-Mo (**18**).

Composto	Átomo	NC ^a	<i>r</i> (Å)	$2\sigma^2/\text{Å}^{2b}$	<i>E_f</i> /eV ^c	<i>R</i> (%) ^d
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$	O	2.0(1)	1.691(2)	0.0023(2)	1.7(7)	26.7
	O	2.0(9)	2.254(16)	0.0286(71)		
	Cl	1.8(2)	2.351(3)	0.0053(3)		
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-dimetil-2,2'-bipiridina})$ (1) ^e	O	2.0(1)	1.698(1)	0.0026(2)	-0.1(5)	22.9
	N	1.7(3)	2.298(9)	0.0038(15)		
	Cl	2.5(2)	2.372(3)	0.0079(9)		
	C	4.2(8)	3.206(10)	0.0095(19)		
MCM-41-R-Bipy-Mo (18)	O	1.9(1)	1.694(2)	0.0033(2)	7.9(7)	32.5
	Cl	0.5(1)	2.365(7)	0.0055(12)		
	Mo	1.0(4)	3.280(8)	0.0122(13)		

^a NC = número de coordenação. Valores em parênteses são erros estatísticos gerados pelo programa EXCURVE. Os erros verdadeiros dos números de coordenação são de cerca de 20%; os erros para as distâncias interatômicas são de ~1.5%²⁹. ^b Factor Debye-Waller; σ = raiz quadrada da média da separação internuclear. ^c *E_f* = posição de fronteira (energia de Fermi), relativa ao zero calculado no vácuo. ^d $R = ([\Sigma^{\text{teórico}} - \Sigma^{\text{experimental}}]k^3 dk / [\Sigma^{\text{experimental}}]k^3 dk) \times 100\%$. ^e Distâncias de ligação cristalográficas²⁸: Mo-O = 1.696, 1.695 Å; Mo-N = 2.310, 2.304 Å; Mo-Cl = 2.375, 2.370 Å.

No caso do MCM-41-R-Bipy-Mo (**18**), a presença do fragmento *cis*-MoO₂²⁺ foi confirmada modelando dois átomos de oxigénio a 1.69 Å. Uma esfera para os átomos de cloro foi também determinada a 2.37 Å, apesar do melhor número de coordenação para esta esfera ser 0.5 (Tabela 4.3). Este resultado é bastante curioso porque a análise elementar sugere que a estequiometria Mo:Cl é de 1:2 para as espécies de molibdénio incluídas no material. A transformada de Fourier do espectro de EXAFS para o material MCM-41-R-Bipy-Mo (**18**) indica, claramente, a presença de uma terceira esfera por volta de 3 Å. O melhor ajuste foi com um átomo de molibdénio a 3.28 Å.

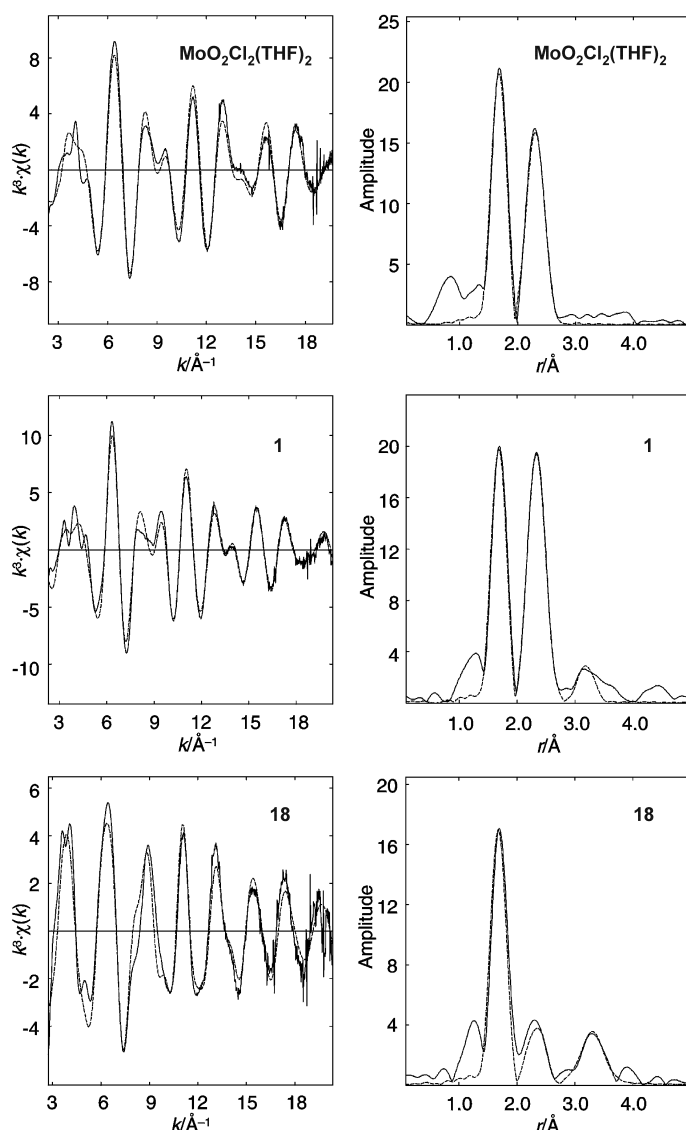
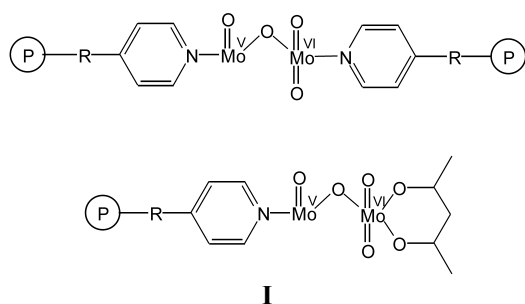


Figura 4.8: EXAFS de fronteira-K de Mo no estado sólido à temperatura ambiente e transformadas de Fourier de MoO₂Cl₂(THF)₂, MoO₂Cl₂(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) (**1**) e MCM-41-R-Bipy-Mo (**18**). As

linhas sólidas representam os dados experimentais e as linhas tracejadas mostram os melhores ajustes usando os parâmetros da Tabela 4.3.

Obviamente, a existência desta esfera sugere que uma larga fracção, senão todas as espécies de molibdénio do MCM-41-R-Bipy-Mo (**18**), sejam dímeros de molibdénio (Mo_2), muito provavelmente pontes do tipo Mo-X-Mo. A existência destas espécies foi reforçada após um reajuste melhorado pela adição de uma quarta esfera de átomos de oxigénio a 1.97 Å correspondentes a pontes Mo-O-Mo. Os parâmetros encontrados para esta quarta esfera contendo átomos de oxigénio são: Mo-O = 1.965(13) Å, $2\sigma^2 = 0.0094(29)$ Å², $NC = 0.6(2)$, $R = 31.2\%$.

Não foram obtidos ajustes aceitáveis de EXAFS para uma esfera de átomos de azoto entre 2.2 e 2.4 Å e, conseqüentemente, a coordenação dos grupos bipyridilo aos centros de molibdénio não pôde ser confirmada. É provável que as espécies de molibdénio



no MCM-41-R-Bipy-Mo (**18**) sejam análogas às espécies bimetalicas com ligações oxo em ponte (tipo I), obtidas depois da imobilização do $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ em suportes poliméricos¹³.

Realizaram-se também medidas de XAFS para absorções na fronteiras do L_I e L_{II} do Re a baixa temperatura (20 K) para o aducto $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)(4,4'$ -dimetil-2,2'-bipiridina) (**12**) e para o material MCM-41-R-Bipy-Re (**19**). A absorção de raios-X do Re

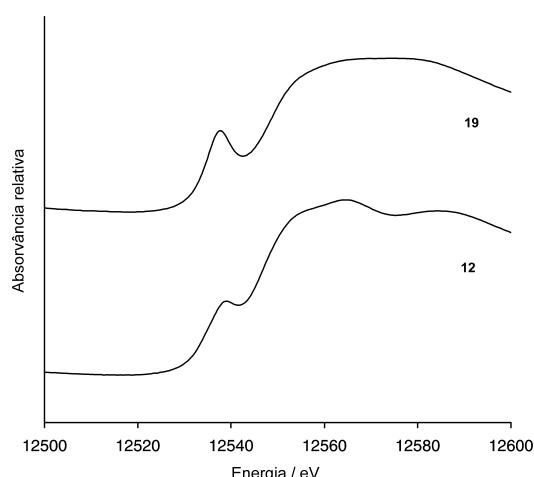


Figura 4.9: Espectros de XANES de fronteira- L_I de Re para: $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)(4,4'$ -dimetil-2,2'-bipiridina) (**12**) e MCM-41-R-Bipy-Re (**19**).

L_I do espectro de estrutura próxima da fronteira (XANES) de $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)(4,4'$ -dimetil-2,2'-bipiridina) (**12**) contém um pico fraco na pré-fronteira causado por uma transição electrónica $2s \rightarrow 5d(\text{Re}) + 2p(\text{O})$ (Figura 4.9)³⁰. Em relação à coordenação do rénio, a intensidade deste pico é geralmente, mais forte para sistemas com simetria sem inversão, como por exemplo a coordenação tetraédrica. O CH_3ReO_3 (**13**) apresenta um pico fino e intenso na pré-fronteira³¹,

e qualquer distorção da simetria tetraédrica regular conduz a um decréscimo na intensidade desse pico. O espectro de XANES de $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)$ (4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) (**12**) é consistente com o esperado para a coordenação do rénio, *i.e.*, uma geometria octaédrica distorcida. O espectro de XANES do MCM-41-R-Bipy-Re(**19**) é completamente diferente do espectro do complexo **12**, verificando-se que o pico de pré-fronteira é bastante intenso e há diferenças entre as oscilações perto de altas energias (Figura 4.9). De facto, o espectro do material **19** está perto do que foi apresentado para o CH_3ReO_3 (**13**)³¹. A análise do espectro de EXAFS do composto **12** permitiu a determinação de três camadas para os vizinhos O, N e C cujas distâncias aumentam em relação ao átomo absorvente (Figura 4.10, Tabela 4.4).

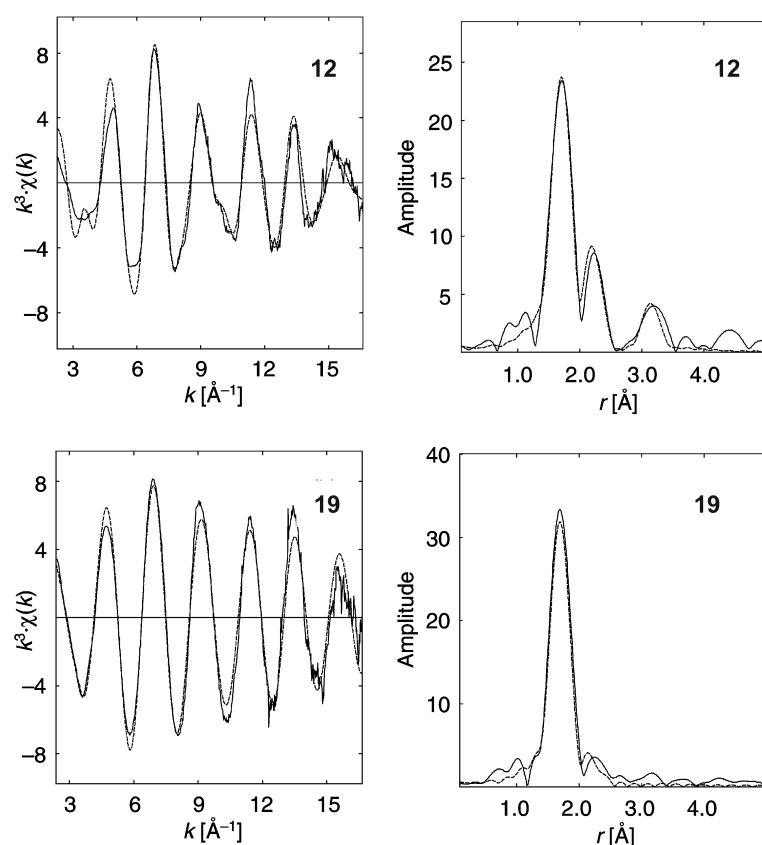


Figura 4.10: EXAFS de fronteira- L_{III} de Re e transformadas de Fourier para: $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)$ (4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) (**12**) e MCM-41-R-Bipy-Re (**19**). A linha sólida representa os dados experimentais e a linha tracejada mostra o melhor ajuste usando com parâmetros da Tabela 4.4.

A distância da ligação Re-O é de 1.74 Å, que é um valor típico para todos os oxocomplexos de Re^{VII} contendo a dupla ligação $\text{Re}=\text{O}$ ³². A coordenação bidentada do ligando bipiridilo é confirmada pela presença de outras duas camadas para o N (2.25 Å) e

C (3.19 Å). A distância de ligação Re-N é bastante longa, indicando uma interação da ligação N→Re fraca. Comprimentos de ligação Re-N idênticos, foram determinados por cristalografia de raios-X de cristal único para os aductos $\text{XReO}_3 \cdot [4,4'\text{-bis}(\text{tert-butil})\text{-2,2'-bipiridina}]$ (X= Cl, Br)³³. A camada $\text{Re} \cdots \text{N}$ inclui um componente para a camada do carbono correspondente a Re-C, esperada a 2.1 Å.

A semelhança entre estes dois elementos (C e N) como difusores de radiação, em conjunto com a proximidade das duas camadas, faz com que só uma camada possa ser ajustada. O espectro de EXAFS do MCM-41-R-Bipy-Re (**19**) foi, inicialmente, ajustado por um modelo que contém uma camada de átomos de oxigénio.

Tanto a distância refinada (1.74 Å) como o número de coordenação (3.3) estão de acordo com os valores conhecidos para a presença de espécies trioxorrénio. A adição de uma segunda camada para o azoto a 2.22 Å (número de coordenação 1.3) reduz o factor R de 23.2% para 19% (Tabela 4.4, Figura 4.10). Esta camada é significativa até ao nível de 99%, de acordo com o teste estatístico de Joyner *et al.*³⁴, não existindo no entanto, evidência de uma camada de coordenação exterior $\text{Re} \cdots \text{Re}$ bem definida.

Tabela 4.4: Parâmetros estruturais derivados de EXAFS da fronteira-L_{III} de Re para o $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)(4,4'\text{-dimetil-2,2'-bipiridina})$ (**12**) e MCM-41-R-Bipy-Re (**19**).

Composto	Átomo	NC ^a	<i>r</i> [Å]	$2\sigma^2$ [Å ²] ^b	<i>E_f</i> [eV] ^c	<i>R</i> (%) ^d
$\text{ReO}_3(\text{CH}_3)(4,4'\text{-dimetil-2,2'-bipiridina})$ (12) ^e	O	3.0(1)	1.741(2)	0.0048(3)	-13.8(5)	27.2
	N	2.5(2)	2.246(5)	0.0052(8)		
	C	4.0(6)	3.192(11)	0.0078(19)		
MCM-41-R-Bipy-Re (19)	O	3.3(1)	1.729(1)	0.0027(2)	-11.2(5)	19.0
	N	1.3(3)	2.216(11)	0.0091(24)		

^a NC= número de coordenação. Valores em parênteses são erros estatísticos gerados pelo programa EXCURVE. Os erros verdadeiros dos números de coordenação são de cerca de 20%; os erros para as distâncias interatómicas são de ~1.5%²⁹. ^b Factor Debye-Waller; σ = raiz quadrada da média da separação internuclear. ^c *E_f* = posição de fronteira (energia de Fermi), relativa ao zero calculado no vácuo. ^d $R = ([\sum^{\text{teórico}} - \sum^{\text{experimental}}]k^3 dk / [\sum^{\text{experimental}}]k^3 dk) \times 100\%$. – ^e Composto $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)(4,4'\text{-dimetil-2,2'-bipiridina})$ (**12**) foi examinado por cristalografia de raios-X de cristal único,²⁴ mas as distâncias e os ângulos de ligação não puderam ser determinados com precisão devido à estrutura estar desordenada em relação à posição do centro metálico.

4.4- Epoxidação catalítica

Os estudos catalíticos foram realizados em colaboração com a Dr.^a Anabela Valente, na Universidade de Aveiro. O material MCM-41-R-Bipy-Mo (**18**) foi testado como catalisador na reacção de oxidação do ciclo-octeno, utilizando-se o TBHP como oxidante e à temperatura de 55°C, tendo-se obtido o óxido de ciclo-octeno como único produto. Esta reacção não ocorreu na ausência de catalisador. A actividade inicial da oxidação do ciclo-octeno foi de 40.6 mmol mmol⁻¹ h⁻¹, o que é mais elevado do que o observado para o MCM-41 (**7**) ou o MCM-41-R-Bipy (**17**) (menos de 1 mmol g⁻¹ h⁻¹) nas mesmas condições reaccionais (Tabela 4.5). Estes resultados sugerem que os centros activos para a epoxidação são na sua maioria espécies que contêm molibdénio. O perfil cinético do material **18** apresentou uma velocidade inicial elevada seguido de uma diminuição na actividade catalítica (Figura 4.11). Resultados semelhantes foram obtidos, previamente, para os materiais MCM-41-L-C≡N-Mo¹². A diminuição da actividade com o tempo de reacção foi, provavelmente, devido à formação de *t*-BuOH, que actua como inibidor competitivo durante o ataque do TBHP aos centros metálicos. Para comparação a reacção foi levada a cabo em condições homogéneas usando o complexo MoO₂Cl₂(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) (**1**) como catalisador (1% de fracção molar de complexo/ciclo-octeno), tendo-se formado apenas o respectivo epóxido, o que mostra a excelente selectividade deste catalisador. A Figura 4.11 mostra que, de acordo com o observado para o catalisador **18**, a reacção apresentou-se rápida no princípio (actividade inicial 93.3 mmol g⁻¹ h⁻¹) ficando mais lenta com o decorrer do tempo.

Tabela 4.5: Oxidação do ciclo-octeno usando TBHP na presença dos materiais MCM-41(**7**), MCM-41-R-Bipy (**17**), MCM-41-L-Bipy-Mo (**18**) e do MoO₂Cl₂(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) (**1**).

Amostra	Actividade inicial ^a (mmol g ⁻¹ h ⁻¹)	Conv ^b (%)	Selectividade para o óxido de ciclo-octeno (%)
MCM-41 (7)	0.8	18.6	91.0 ^c
MCM-41-R-Bipy (17)	0.3	13.6	100
MCM-41-R-Bipy-Mo (18) (1 ^o ciclo)	40.6	74.1	100
MCM-41-R-Bipy-Mo (18) (2 ^o ciclo) ^d	0.3	45.4	94.8 ^c
MoO ₂ Cl ₂ (4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) (1)	93.3	97.1	100

^a Calculado como [mmol substrato convertida / (mmol catalisador × 0.25 horas)]. ^b Conversão de ciclo-octeno após 24 horas. ^c Formou-se 1,2-ciclo-octanodiol. ^d Realizado após filtração do primeiro ensaio, lavado com diclorometano e seco a 40°C.

A estabilidade do MCM-41-R-Bipy-Mo (**18**) foi examinada num segundo ciclo reaccional. Antes de ser reutilizado o sólido foi separado do meio reaccional por filtração, lavado com diclorometano e seco a 40°C. A conversão do ciclo-octeno diminui

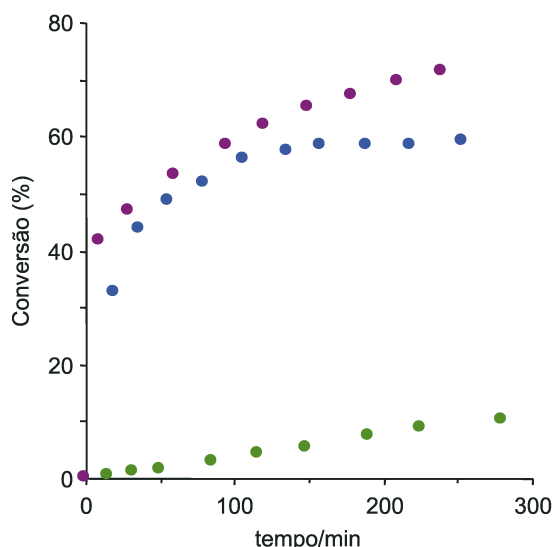


Figura 4.11: Perfis de conversão do ciclo-octeno para as reacções de epoxidação realizadas a 55 °C com TBHP como oxidante. Os precursores do catalisador são $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-dimetil-2,2'-bipiridina})$ (**1**) (●) e MCM-41-R-Bipy-Mo (**18**) (●, 1º ciclo; ●, 2º ciclo).

significativamente e a actividade inicial foi comparável à dos materiais precursores MCM-41 (**7**) ou MCM-41-R-Bipy (**17**), *i.e.*, menos de $1 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (Figura 4.11, Tabela 4.5).

A selectividade para o óxido de ciclo-octeno diminui devido à formação de 1,2-ciclo-octanodiol, que também aparece quando se utiliza só o MCM-41 (**7**). A desactivação do catalisador pode ser devida à lixiviação das espécies de molibdénio do material para a solução durante a oxidação catalítica.

De modo a confirmar este resultado, realizou-se uma experiência com MCM-41-R-Bipy-Mo (**18**), mas desta

vez a mistura reaccional foi filtrada ao fim de 20 minutos (neste ponto a conversão do ciclo-octeno era de cerca de 32%). O filtrado foi posto a reagir por mais 280 minutos a 55°C e a conversão obtida de ciclo-octeno foi de 60%, o que é semelhante à obtida sem o passo da filtração (Figura 4.11). Formou-se também uma pequena quantidade de 1,2-ciclo-octanodiol (<1%). Estes resultados sugerem que a epoxidação na presença do MCM-41-R-Bipy-Mo (**18**) é, pelo menos até certo ponto, catalisada em fase homogénea por espécies de molibdénio lixiviadas.

O sólido obtido por filtração no teste de lixiviação foi caracterizado por análise elementar (Mo, C e N) e espectroscopia de FTIR. O espectro de infravermelho entre 400 e 1500 cm^{-1} , apresenta bandas referentes às vibrações do material **17** e aos modos de elongação ν_{sim} e ν_{assim} da ligação $\text{Mo}=\text{O}$. Este espectro é bastante similar ao obtido para o catalisador MCM-41-R-Bipy-Mo (**18**), sugerindo que o material não foi muito afectado pela reacção catalítica, especialmente, em relação aos ligandos bipiridilo ancorados. A

análise de metal confirma apenas um ligeiro decréscimo na quantidade de molibdénio ($\leq 5\%$).

As espécies de molibdénio lixiviadas têm origem em espécies diméricas imobilizadas, que se encontram fracamente ligadas ao suporte³⁵, *i.e.*, a ponte Mo-O-Mo é quebrada pela reacção com o TBHP, criando espécies mononucleares cataliticamente activas em solução. Este fenómeno foi já descrito há algum tempo para a epoxidação de alcenos na presença de suportes poliméricos contendo oxocomplexos de molibdénio¹³.

O material de rénio MCM-41-R-Bipy-Re (**19**) e o complexo $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)(4-(n\text{-butil})-4'\text{-metil-2,2'\text{-bipiridina})$ (**15**) foram, tal como os de molibdénio, testados em catálise, mas utilizando como fonte de oxigénio o peróxido de hidrogénio (H_2O_2), em vez do TBHP.

Desta forma, o complexo **15** foi testado como catalisador na epoxidação do ciclo-octeno com H_2O_2 em solução aquosa e diclorometano como solvente a 55°C . A Figura 4.12

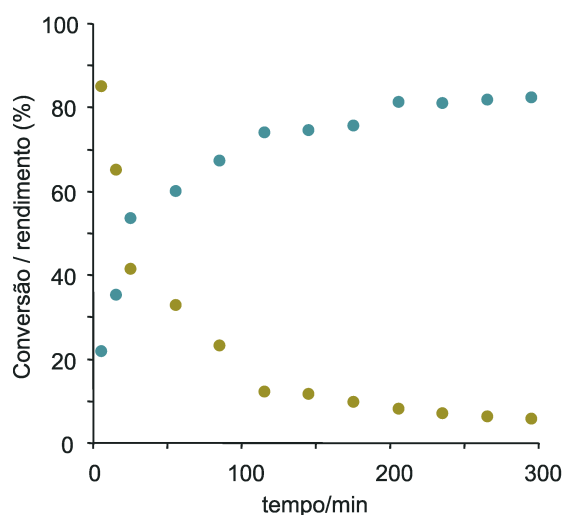


Figura 4.12: Curva para a epoxidação do ciclo-octeno, em função do tempo, com H_2O_2 aquoso usando $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)(4-(n\text{-butil})-4'\text{-metil-2,2'\text{-bipiridina})$ (**15**) como o precursor do catalisador [percentagem de ciclo-octeno residual (●) e óxido de ciclo-octeno formado (●)].

mostra a percentagem de conversão do ciclo-octeno e a formação do respectivo epóxido em função do tempo.

Há um aumento rápido da conversão nos primeiros trinta minutos e depois a velocidade da reacção diminui. Ao fim de 5 horas de reacção a taxa de conversão foi de 84% com 83% de selectividade para a formação do epóxido. Seguindo a reacção durante 24 horas não se obteve um aumento significativo do rendimento.

Globalmente, o comportamento catalítico observado para o $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)(4-(n\text{-butil})-4'\text{-metil-2,2'\text{-bipiridina})$ (**15**) é semelhante ao descrito para outros complexos do tipo $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)\text{L}$, onde L é um ligando de azoto bidentado²⁴.

O material MCM-41-R-Bipy-Re (**19**) foi também testado como catalisador, empregando as mesmas condições que foram usadas para o oxocomplexo **15**. No entanto,

não se observou qualquer conversão do ciclo-octeno, nem mesmo ao fim de 24 horas. Outros substratos foram analisados (ciclohexeno, ciclopenteno e estireno), mas não se verificou qualquer reacção significativa.

Pensou-se que a elevada quantidade de metal (10.24%) fosse um dos factores determinantes para a falta de actividade observada. Quantidades de metal mais baixas são tidas como preferenciais para a desidrogenação catalítica do metanol usando derivados de sílica mesoporosa com metallocenos e funcionalizados com centros activos de oxomolibdénio(VI)³⁵. Um material com quantidade de rénio mais baixa foi entretanto preparado (3.3%, 0.18 mmol g⁻¹) e foi testado nas condições descritas anteriormente. No entanto, não foi observada a formação do óxido de ciclo-octeno. Usando bis-(trimetilsilil)peróxido como agente oxidante em vez de H₂O₂, também não conduziu a qualquer tipo de reacção.

4.5- Conclusões

No decorrer deste capítulo descreveu-se um novo método de funcionalização da sílica mesoporosa MCM-41 (**7**) com grupos não simétricos 4,4'-dialquil-2,2'-bipiridina. Pela análise dos dados de difracção de raios-X de pós e dos estudos de adsorção-dessorção de azoto confirmou-se que a simetria hexagonal regular do hospedeiro mesoporoso foi mantida durante as reacções de imobilização e que os canais mantiveram-se acessíveis.

No caso dos complexos de molibdénio, a presença de um complexo imobilizado do tipo MoO₂Cl₂-R-Bipy não pode ser provada. Em vez disso formaram-se dímeros com pontes oxo, provavelmente, como resultado da elevada quantidade de metal. Isto explica os resultados obtidos na epoxidação catalítica de alcenos e é provável que uma quantidade de metal mais baixa resultasse em complexos monoméricos ligados mais fortemente à superfície do material.

Em relação aos material preparado com o CH₃ReO₃ (**13**) a formação de aductos do tipo MCM-41-R-Bipy-Re (**19**) foi confirmada pelas espectroscopias de infravermelho, Raman e XAFS. Esta última técnica indicou, contudo, que nem todo o rénio presente se encontrava nessa forma, o que está de acordo com o resultado da análise elementar. É de crer que o rénio em excesso se encontrava na forma de moléculas de CH₃ReO₃ (**13**) não coordenadas, mas agregadas entre si nos canais do suporte. Este fenómeno pode ser semelhante ao descrito para o MTO encapsulado no zeólito Y³⁶, onde foi proposto que

cada cavidade continha um agregado de quatro moléculas de MTO hospedadas, ligadas por meio de interações intermoleculares $\text{Re}=\text{O}\cdots\text{Re}$.

Em relação à epoxidação do ciclo-octeno, o complexo modelo $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)(4-(n\text{-butil})-4'\text{-metil}-2,2'\text{-bipiridina})$ (**15**) apresentou actividade catalítica elevada para a epoxidação de olefinas cíclicas com H_2O_2 aquoso. O material funcionalizado MCM-41-R-Bipy-Re (**19**) mostrou ter pouca ou nenhuma actividade. Usando um material com uma menor quantidade de metal ou uma fonte de oxigénio livre de água (bis-(trimetilsilil)peróxido) não melhorou a actividade catalítica do material **19**.

4.6- Bibliografia

1. Y. Iwasawa, in *Tailored Metal Catalysts*, ed. Y. Iwasawa, D. Riedel, Dordrecht, 1986, pp. 1–85.
2. J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 56 (1999).
3. M. H. Valkenberg, W. F. Hölderich, *Catal. Rev.*, **44**, 321 (2002).
4. (a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992); (b) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. -W Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
5. (a) K. Moller, T. Bein, *Chem. Mater.*, **10**, 2950 (1998); (b) T. Maschmeyer, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **3**, 71 (1998).
6. (a) D. Brunel, N. Bellocq, P. Sutra, A. Cauvel, M. Laspéras, P. Moreau, F. DiRenzo, A. Galarneau, F. Fajula, *Coord. Chem. Rev.*, **178–180**, 1085 (1998); (b) D. Brunel, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **27**, 329 (1999).
7. (a) A. Corma, *Chem. Rev.*, **97**, 2373 (1997); (b) A. Sayari, *Chem. Mater.*, **8**, 1840 (1996).
8. (a) S.-S. Kim, W. Zhang, T. J. Pinnavaia, *Catal. Lett.*, **43**, 149 (1997); (b) Z. Luan, J. Xu, L. Kevan, *Chem. Mater.*, **10**, 3699 (1998).
9. (a) S. Zheng, L. Gao, J. -K. Guo, *J. Inorg. Mater.*, **15**, 1015 (2000); (b) Y. X. Jiang, W. B. Song, H. D. Xu, *Mater. Chem. Phys.*, **62**, 109 (2000); (c) K. Fujishima, A. Fukuoka, A. Yamagishi, S. Inagaki, Y. Fukushima, M. Ichikawa, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **166**, 211 (2001); (d) M. Ogawa, T. Nakamura, J. Mori, K. Kuroda, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8554 (2000).

10. X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Miller, H. Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6525 (1997).
11. D. K. Ellison, R. T. Iwamoto, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 31 (1983).
12. P. Ferreira, I. S. Gonçalves, F. E. Kühn, A. D. Lopes, M. A. Martins, M. Pillinger, A. Pina, J. Rocha, C. C. Romão, A. M. Santos, T. M. Santos, A. A. Valente, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2263 (2000).
13. (a) D. C. Sherrington, *J. Catal.*, **152**, 368 (1995); (b) M. M. Miller, D. C. Sherrington, *J. Catal.*, **152**, 377 (1995).
14. W. A. Carvalho, M. Wallau, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **144**, 91 (1999).
15. B. Marler, U. Oberhagemann, S. Voltmann, H. Gies, *Microporous Mater.*, **6**, 375 (1996).
16. W. Hammond, E. Prouzet, S. D. Mahanti, T. J. Pinnavaia, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **27**, 19 (1999).
17. P. Ferreira, I. S. Gonçalves, F. E. Kühn, M. Pillinger, J. Rocha, A. Thursfield, W. M. Xue, G. Zhang, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1395 (2000).
18. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd edn., Academic Press, London, (1982).
19. M. D. Alba, A. Becerro, J. Klinowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 849 (1996).
20. A. A. Romero, M. D. Alba, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5294 (1997).
21. T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature*, **378**, 159 (1995).
22. W. A. Herrman, R. M. Kratzer, H. Ding, W. R. Thiel, H. Glas, *J. Organomet. Chem.*, **555**, 293 (1998)
23. J. Mink, G. Keresztury, A. Stirling, W. A. Herrmann, *Spectrochim. Acta A*, **50**, 2039 (1994).
24. P. Ferreira, W. -M. Xue, É. Bencze, E. Herdtweck, F. E. Kühn, *Inorg. Chem.*, **40**, 5834 (2001).
25. A. M. Santos, F. E. Kühn, W.-M. Xue, E. Herdtweck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3570 (2000).
26. S. Köstlmeier, G. Pacchioni, W. A. Herrmann, N. Rösch, *J. Organomet. Chem.*, **514**, 111 (1996).
27. D. Brunel, A. Cauvel, F. Fajula, F. DiRenzo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **97**, 173 (1995).

28. D. M. Baird, F. L. Yang, D. J. Kavanaugh, G. Finness, K. R. Dunbar, *Polyhedron*, **15**, 2597 (1996).
29. J. Evans, J. T. Gauntlett, J. F. W. Mosselmans, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **89**, 107 (1990).
30. M. Fröba, K. Lochte, W. Metz, *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 635 (1996).
31. M. Fröba, O. Muth, *Adv. Mater.*, **11**, 564 (1999).
32. C. C. Romão, F. E. Kühn, W. A. Herrmann, *Chem. Rev.*, **97**, 3197 (1997).
33. F. E. Kühn, J. J. Haider, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, A. D. Lopes, M. Pillinger, C. C. Romão, *Inorg. Chim. Acta*, **279**, 44 (1998).
34. R. W. Joyner, K. J. Martin, P. Meehan, *J. Phys. C*, **20**, 4005 (1987).
35. I. J. Shannon, T. Maschmeyer, R. D. Oldroyd, G. Sankar, J. M. Thomas, H. Pernot, J.-P. Balikdjian, M. Che, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 1495 (1998).
36. A. Malek, G. Ozin, *Adv. Mater.*, **7**, 160 (1995).

Capítulo 5

Heterogeneização de oxocomplexos de Mo^{VI} com di-iminas em materiais mesoporosos (MCM-41 e MCM-48)

Capítulo 5	121
5.1- Introdução	123
5.2- Síntese dos catalisadores	124
5.3- Caracterização dos materiais no estado sólido	126
<i>Difracção de raios-X de pós</i>	126
<i>Isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de azoto</i>	128
<i>Espectroscopia de RMN de ^{13}C e ^{29}Si</i>	130
5.4- Epoxidação catalítica	134
5.5- Conclusões	142
5.6- Bibliografia	143

5.1- Introdução

Os complexos metálicos de valência elevada d^0 , tais como Mo^{VI} , V^{V} e Ti^{IV} são catalisadores eficazes para a epoxidação selectiva de olefinas na presença de hidroperóxidos de alquilo (ROOH)¹. Em particular, os complexos de Mo^{VI} do tipo $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{L}_1)(\text{L}_2)$ e $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L}_1)(\text{L}_2)$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3$) com diferentes combinações de ligandos L_1 e L_2 foram caracterizados e testados como catalisadores em reacções de epoxidação, empregando o TBHP como fonte de oxigénio²⁻⁴.

Propriedades importantes, tais como a solubilidade do complexo e a acidez de Lewis do centro metálico podem ser ajustadas por variação de qualquer um dos ligandos X ou L^{4b} . Apesar dos resultados promissores obtidos para os oxocomplexos de molibdénio(VI) em catálise homogénea (*vd.* Cap. 2), um dos principais desafios continuará a ser o desenvolvimento de catalisadores heterogéneos, uma vez que estes permitem eliminar alguns problemas associados à catálise homogénea. Uma possibilidade é usarem-se suportes organofuncionalizados com átomos doadores N e/ou O. Sherrington *et al.* verificaram que os complexos de molibdénio(VI) ancorados em suportes poliméricos são catalisadores activos e recicláveis para a epoxidação de olefinas com TBHP⁵. No que se refere aos suportes inorgânicos, uma estratégia geral é a de usar alcoxissilanos funcionalizados⁶. Recentemente, Jia e Thiel funcionalizaram a superfície do MCM-41, com ligandos bidentados de pirazolilpiridina e prepararam complexos do tipo $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L-L-MCM-41}$ em que o peróxido está ancorado covalentemente ao suporte mesoporoso⁷. O

material resultante possui elevada actividade catalítica para a epoxidação do ciclo-octeno em fase líquida com TBHP como fonte de oxigénio e funciona como um catalisador heterogéneo. Em estudos anteriores, prepararam-se complexos de molibdénio do tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L}_1)(\text{L}_2)$, que foram também imobilizados no MCM-41 derivatizado com ligandos monodentados (nitrilo)^{8a} e bidentados (bipiridilo)^{8b}. No entanto, os testes catalíticos mostraram que, estes catalisadores são instáveis e as espécies de molibdénio são lixiviadas para o meio reaccional, o que conduziu à perda quase por completo da actividade no segundo ciclo catalítico.

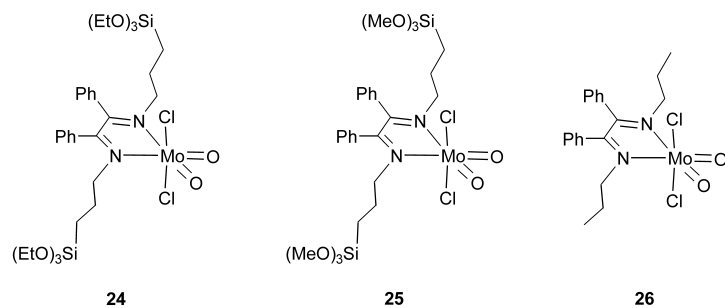
Neste capítulo foram preparados catalisadores heterogéneos mais estáveis, por duas vias alternativas: a) imobilização de oxocomplexos de molibdénio(VI) com o ligando bidentado 1,4-diazobutadieno em sílicas mesoporosas ordenadas (MCM-41 e MCM-48); b) funcionalização prévia da sílica com o ligando 1,4-diazobutadieno e posterior introdução do oxocomplexo de molibdénio(VI).

Os ligandos 1,4-diazobutadieno foram utilizados, previamente, em catálise homogénea (*vd.* Cap. 2) e alguns substituintes apresentaram resultados surpreendentes^{3b,3d}. Os catalisadores preparados foram testados em catálise oxidativa de algumas olefinas.

5.2- Síntese dos Catalisadores

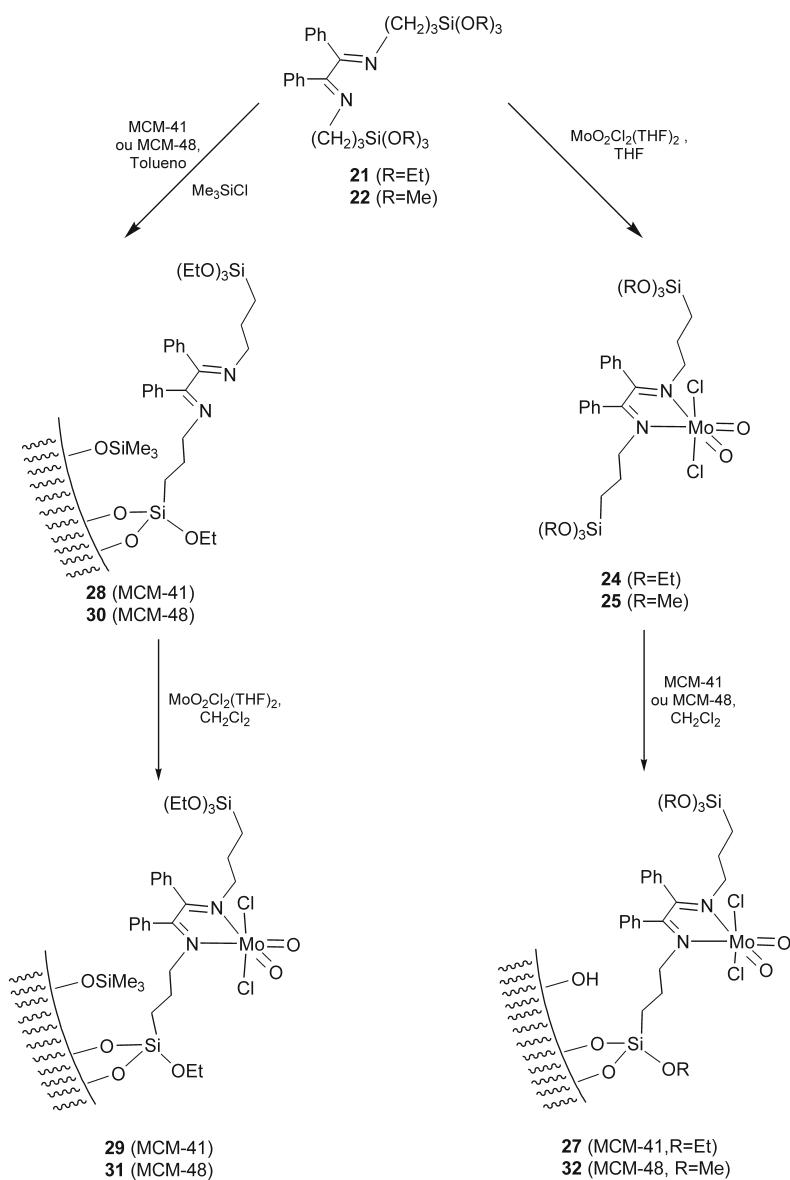
Os suportes MCM-41 (**7**) e MCM-48 (**20**) foram sintetizados pelo método hidrotérmico utilizando $[(\text{C}_{14}\text{H}_{29})\text{NMe}_3]\text{Br}$ e $[(\text{C}_{14}\text{H}_{33})\text{NMe}_3]\text{Br}$, respectivamente, como agentes estruturantes. A preparação requer basicamente um solvente, um direcionador (molécula tensioactiva), e uma fonte de sílica (*vd.* Cap. 6).

Os ligandos do tipo 1,4-diazobutadieno alcóxissilano, $(\text{OR})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}=\text{C}(\text{Ph})-\text{C}(\text{Ph})=\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3$ (R= Et (**21**), Me (**22**)) foram preparados por reacção do dibenzoílo $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_5$ em THF seguido da adição de 2 equivalentes do 3-aminopropil-alcóxissilano desejado. O ligando $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{N}=\text{C}(\text{Ph})-\text{C}(\text{Ph})=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ (**23**) foi preparado por reacção do dibenzoílo $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO})(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_5$ com 2 equivalentes de propilamina. Fazendo reagir o aducto $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ com 1 equivalente dos ligandos **21** a **23**, isolaram-se os complexos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ (**24-26**) com bom rendimento (Esquema 5.1).



Esquema 5.1

Os catalisadores suportados foram preparados a partir dos materiais MCM-41 (**7**) e MCM-48 (**20**) de acordo com o Esquema 5.2.



Esquema 5.2

A imobilização directa dos complexos na sílica mesoporosa foi conseguida por tratamento do MCM-41 (**7**) com uma solução de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{Ph-DAB}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]$ (**24**) em diclorometano originando o material modificado MCM-41-Mo (**27**) contendo, aproximadamente, 3.3% em massa de molibdénio (0.34 mmol g^{-1}). No intuito de expandir esta metodologia à preparação de materiais tridimensionais seguiu-se a mesma estratégia de síntese, utilizando o MCM-48 (**20**) e o complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{Ph-DAB}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3]$ (**25**). Assim, da reacção de MCM-48 (**20**) em diclorometano, com excesso de **25** isolou-se o material MCM-48-Mo (**32**). A análise de metal indicou a presença de 4.8% em massa de molibdénio (0.50 mmol g^{-1}).

Os complexos imobilizados foram também preparados por uma via sintética alternativa envolvendo vários passos (Esquema 5.2). Os materiais MCM-41 (**7**) e MCM-48 (**20**) foram primeiro tratados com uma solução de $\text{Ph-DAB}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ (**21**) em tolueno ao refluxo. Antes de isolar o material organofuncionalizado adicionou-se excesso de Me_3SiCl . Este agente de silanação remove os grupos Si-OH residuais na superfície do material mesoporoso, aumentando a estabilidade térmica e química da superfície^{7,9}. O fragmento $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ foi, posteriormente, introduzido nos materiais MCM-41-L- Me_3SiCl (**28**) e MCM-48-L- Me_3SiCl (**30**) por impregnação, em diclorometano e à temperatura ambiente. A análise elementar apresentou 1% em massa de molibdénio (0.10 mmol g^{-1}) para o material MCM-41-L- Me_3SiCl -Mo (**29**) e 1.4% em massa de molibdénio (0.14 mmol g^{-1}) para o material MCM-48-L- Me_3SiCl -Mo (**31**).

5.3- Caracterização dos materiais no estado sólido

Difracção de raios-X de pós

Os difractogramas de raios-X de pós dos materiais precursores MCM-41 (**7**) e MCM-48 (**20**) sugerem estruturas bem ordenadas^{10,11}. Vários picos de Bragg são observados na gama de $2\theta = 2-8^\circ$, e podem ser indexados a diferentes reflexões *hkl*. O MCM-41 (**7**) é indexado à reflexão 100 (mais forte) da célula unitária de simetria hexagonal ($a = 41.4 \text{ Å}$) e o MCM-48 (**20**) é indexado à reflexão 211 (mais forte) da célula unitária de simetria cúbica ($a = 71.5 \text{ Å}$) (Figura 5.1).

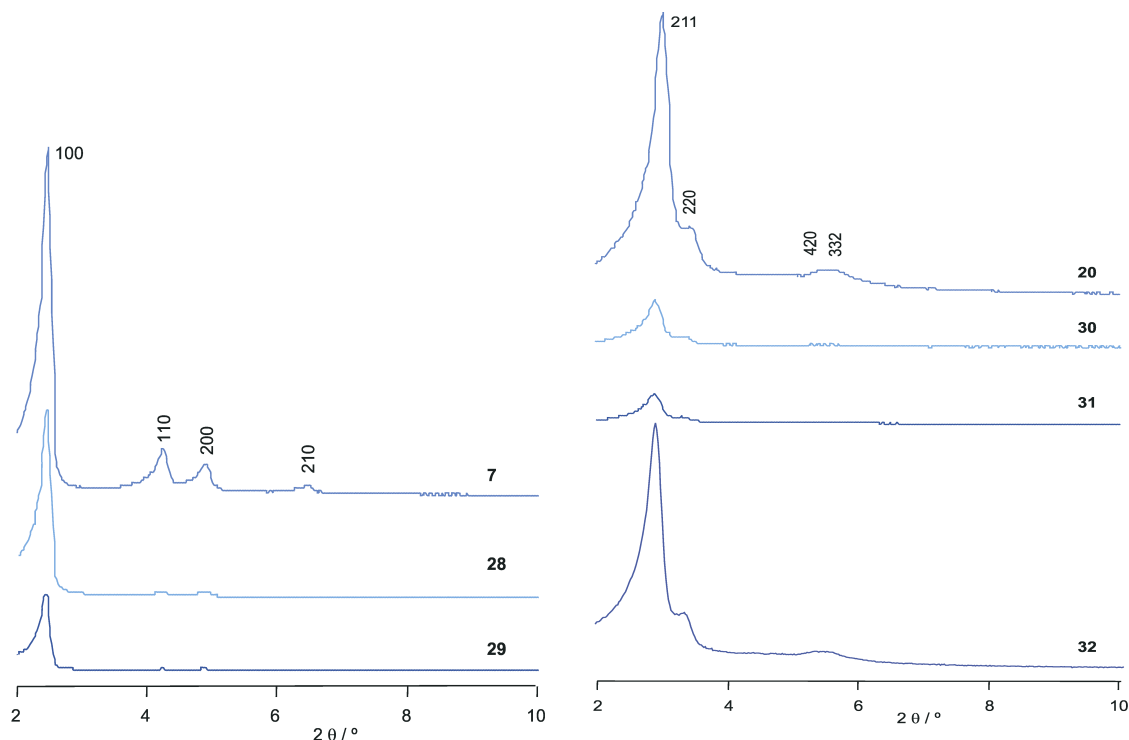


Figura 5.1: Difratogramas de raios-X de pós de: MCM-41 (7), MCM-41-L-Me₃SiCl (28), MCM-41-L-Me₃SiCl-Mo (29), MCM-48 (20), MCM-48-L-Me₃SiCl (30), MCM-48-L-Me₃SiCl-Mo (31) e MCM-48-Mo(32).

Depois de ancorar o ligando trietoxissililo Ph-DAB-(CH₂)₃Si(OEt)₃ (21) e o Me₃SiCl, os vários picos ainda são observados nos materiais 28 e 30, indicando a retenção das simetrias hexagonal e cúbica (Figura 5.1), mas com uma atenuação significativa na intensidade dos picos.

Isto não deve ser interpretado como uma perda de ordem na estrutura porosa, mas sim como uma diminuição da dispersão dos raios-X devido à presença dos complexos nos poros do material¹². Esta dispersão é igual a zero quando o poder dispersivo da sílica amorfa é igual ao poder dispersivo do material incorporado nos poros. A reacção dos materiais precursores MCM-41-L-Me₃SiCl (28) e MCM-48-L-Me₃SiCl (30) com o complexo MoO₂Cl₂(THF)₂ produziu o material 29 e 31 mas não alterou significativamente o difratograma de raios-X, ocorrendo apenas uma redução da intensidade dos picos, pela razão descrita anteriormente. Um resultado semelhante foi obtido depois da reacção do complexo MoO₂Cl₂(THF)₂ com o MCM-41 funcionalizado com grupos bipiridilo, conforme descrito no capítulo anterior. O difratograma de raios-X de pós do material,

MCM-48-Mo (**32**) também não apresenta alterações significativas na estrutura (Figura 5.1).

Isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de azoto

Os estudos adsorção-dessorção de azoto foram realizados em colaboração com a Dr.^a Anabela Valente, na Universidade de Aveiro.

Os sólidos MCM-41 (**7**) e MCM-48 (**20**) calcinados apresentam isotérmicas de adsorção-dessorção do tipo IV, típicas dos sólidos mesoporosos¹³. O degrau correspondente à condensação capilar nos mesoporos primários aparece a pressões relativas nas gamas 0.3-0.4 para o MCM-41 (**7**), e 0.15-0.25 para o MCM-48 (**20**), sendo menos pronunciado para este último (Figura 5.2).

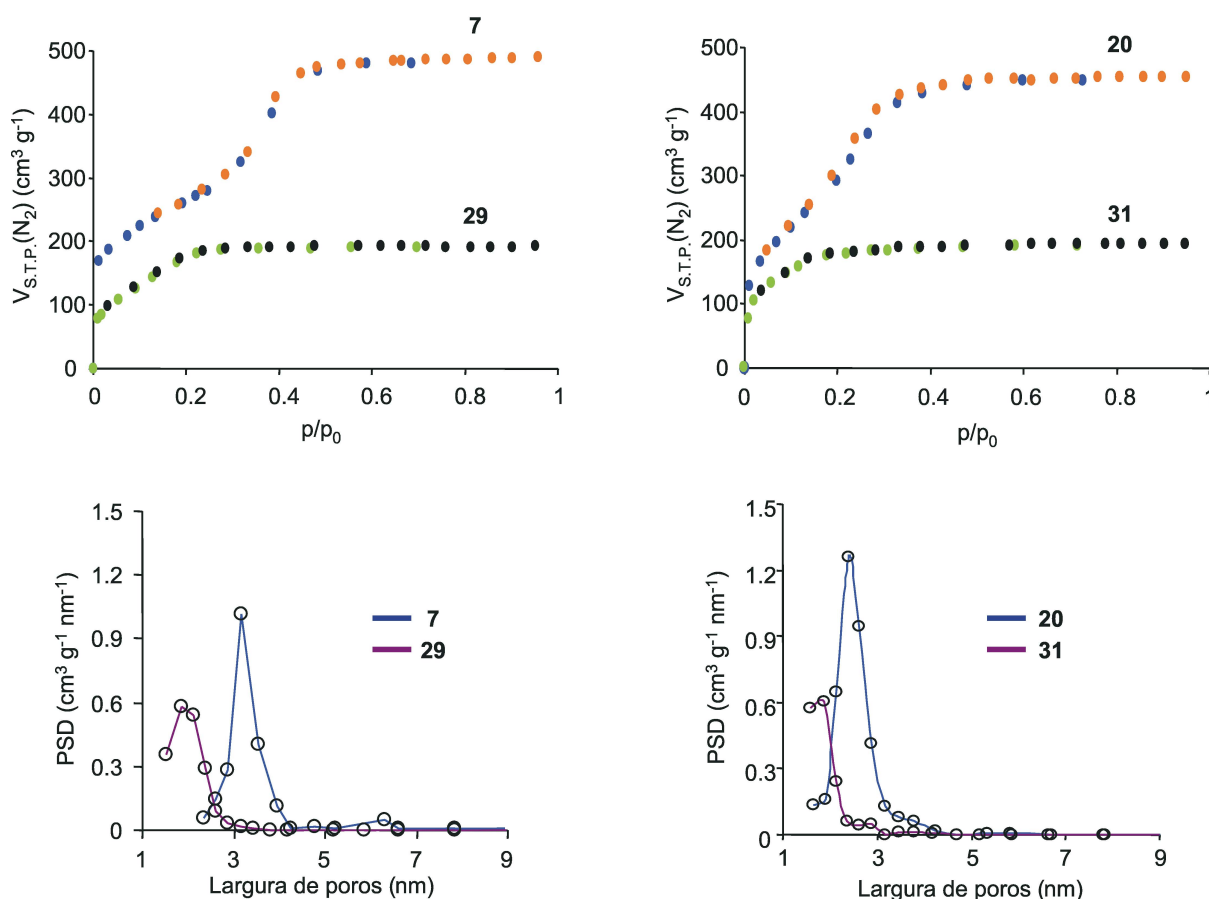


Figura 5.2: Isotérmicas de azoto a 77 K para: MCM-41 (**7**) e MCM-48 (**20**) [(●) adsorção; (○) dessorção], e dos MCM-41-L-Me₃SiCl-Mo (**29**) e MCM-48-L-Me₃SiCl-Mo (**31**) [(●) adsorção; (○) dessorção]. Curvas de distribuição do tamanho de poro para: MCM-41 (**7**), MCM-48 (**20**) (—) e MCM-41-L-Me₃SiCl-Mo (**29**), MCM-48-L-Me₃SiCl-Mo (**31**) (—).

Os valores da área superficial específica (S_{BET}) e do volume total de poros (V_p) para os materiais MCM-41 (**7**) e MCM-48 (**20**) são relativamente elevados, *i.e.* apresentam valores iguais ou superiores a $948 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0.68 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente (Tabela 5.1).

Tabela 5.1: Parâmetros estruturais das amostras de MCM tirados a partir dos resultados da adsorção de azoto.

Amostra	S_{BET} [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]	ΔS_{BET} (%) ^[a]	V_p [$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$]	ΔV_p (%) ^[b]	D_p (nm)
MCM-41 (7)	1033	—	0.78	—	3.5
MCM-41-Mo (27)	803	-22	0.56	-28	3.2
MCM-41 (7)*	948	—	0.76	—	3.2
MCM-41-L-Me ₃ SiCl-Mo (29)	630	-34	0.30	-61	1.9
MCM-48 (20)	1161	—	0.70	—	2.4
MCM-48-L-Me ₃ SiCl-Mo (31)	672	-42	0.30	-57	1.9
MCM-48 (20)*	1136	—	0.68	—	2.4
MCM-48-Mo (32)	900	-21	0.51	-25	2.4

^[a] Variação da área superficial em relação ao material MCM. ^[b] Variação total do volume de poro em relação ao material MCM. * Amostra de um lote diferente.

As isotérmicas das amostras de MCM funcionalizado **27**, **29**, **31** e **32** mostram que há um decréscimo da capacidade de adsorção de azoto relativamente aos materiais de partida **7** e **20**, originando um decréscimo na área superficial específica e no volume de poros. Este efeito é mais pronunciado para as amostras MCM-41-L-Me₃SiCl-Mo (**29**) e MCM-48-L-Me₃SiCl-Mo (**31**) que são as que têm o substituinte trimetilsilano na superfície, em que a S_{BET} e o V_p decrescem mais de 33% e 56%, respectivamente.

Para o catalisador MCM-48-Mo (**32**) as alterações em relação ao precursor são menos drásticas (Figura 5.3, Tabela 5.1). A altura do degrau de condensação capilar e a coordenada p/p_0 do ponto de inflexão decrescem significativamente, indicando alterações na distribuição do tamanho dos poros devido à funcionalização da superfície interna do material com as espécies de molibdénio. Este efeito é também mais acentuado para os catalisadores **29** e **31**^{8b,14,15}. Isto pode ser confirmado por comparação dos valores da curva PSD (distribuição do tamanho de poros) dos materiais precursores e modificados (Figura 5.2).

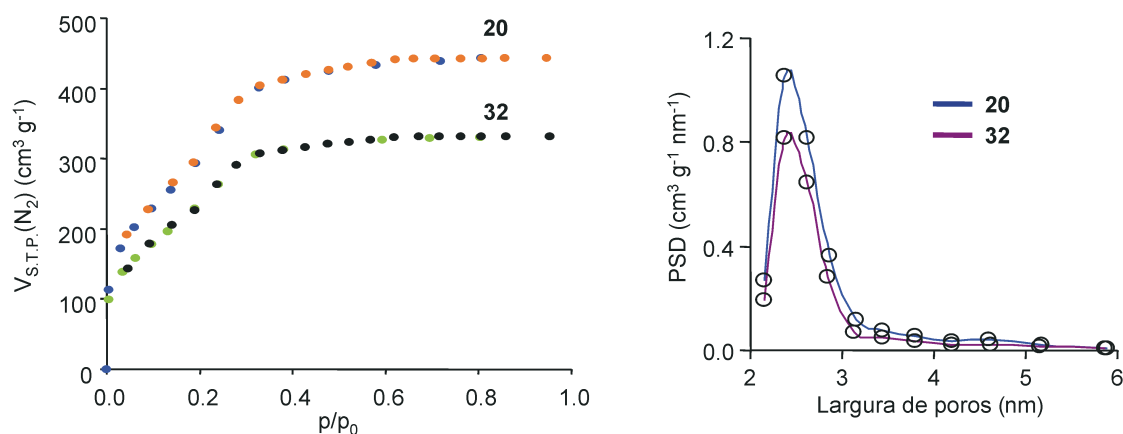


Figura 5.3: Isotérmica de azoto a 77 K para: MCM-48 (**20**) [(●) adsorção; (○) dessorção] e MCM-48-Mo (**32**) [(●) adsorção; (○) dessorção]. Curvas de distribuição do tamanho de poros do MCM-48 (**20**) (—) e MCM-48-Mo (**32**) (—).

Depois de funcionalizada a superfície, as curvas PSD's desviam-se para tamanho de poros menores e os picos tornam-se menos intensos, indicando uma diminuição na uniformidade dos poros, excepto no caso do catalisador MCM-48-Mo (**32**) onde o diâmetro dos poros se mantém praticamente inalterado após a modificação da superfície.

Espectroscopia de RMN de ^{13}C e ^{29}Si

O espectro de RMN de ^{13}C CP/MAS do material MCM-41-Mo (**27**) é semelhante ao do complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{Ph-DAB}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]$ (**24**) excepto nos picos correspondentes aos grupos OEt que diminuíram de intensidade devido à ancoragem ao MCM-41 (**7**).

Os espectros dos materiais precursores MCM-41-L- Me_3SiCl (**28**) e MCM-48-L- Me_3SiCl (**30**) e dos catalisadores MCM-41-L- Me_3SiCl -Mo (**29**) e MCM-48-L- Me_3SiCl -Mo (**31**) são semelhantes ao do material MCM-41-Mo (**27**), confirmando a presença de grupos 1,4-diazobutadieno ligados à superfície. Um pico adicional apresenta-se no espectro por volta de -0.5 ppm que é atribuído às espécies $(-\text{O})_3\text{Si-O-SiMe}_3$, conforme mostra a Figura 5.4.

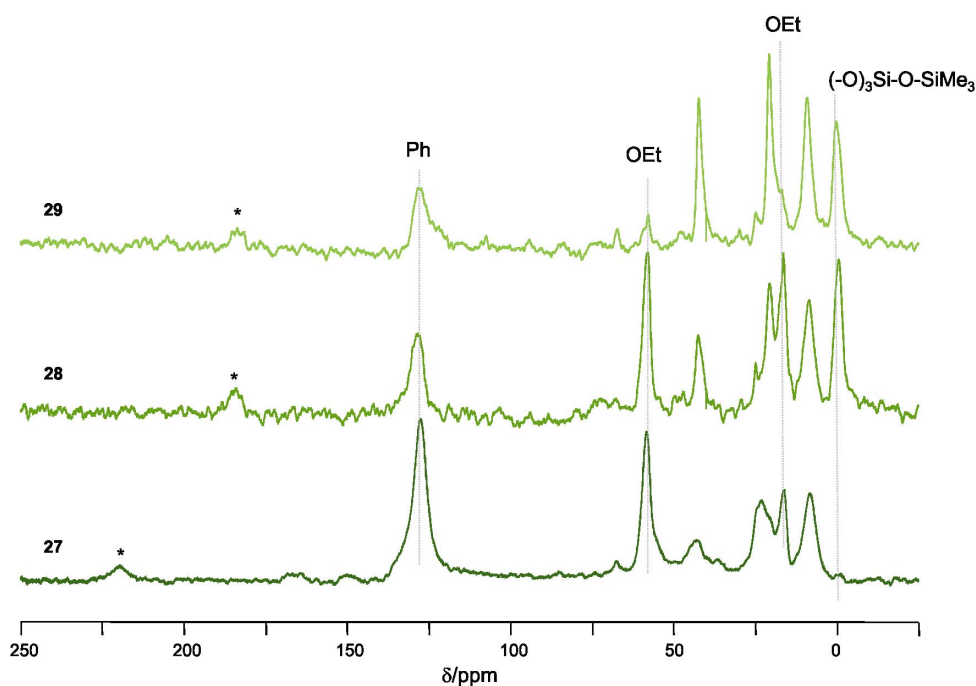


Figura 5.4: Espectro de RMN de ^{13}C CP/MAS de: MCM-41-Mo (**27**), MCM-41-L-Me₃SiCl (**28**) e MCM-41-L-Me₃SiCl-Mo (**29**). Os sinais com * são artefactos.

O material modificado MCM-48-Mo (**32**) apresenta um espectro de RMN de ^{13}C CP/MAS, Figura 5.5, semelhante ao do complexo precursor $\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{Ph-DAB}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3]$ (**25**) excepto o pico correspondente ao grupo OMe que diminuiu em intensidade devido à ancoragem no MCM-48 (**20**). Estas observações estão de acordo com as constatadas para os materiais **27-31**.

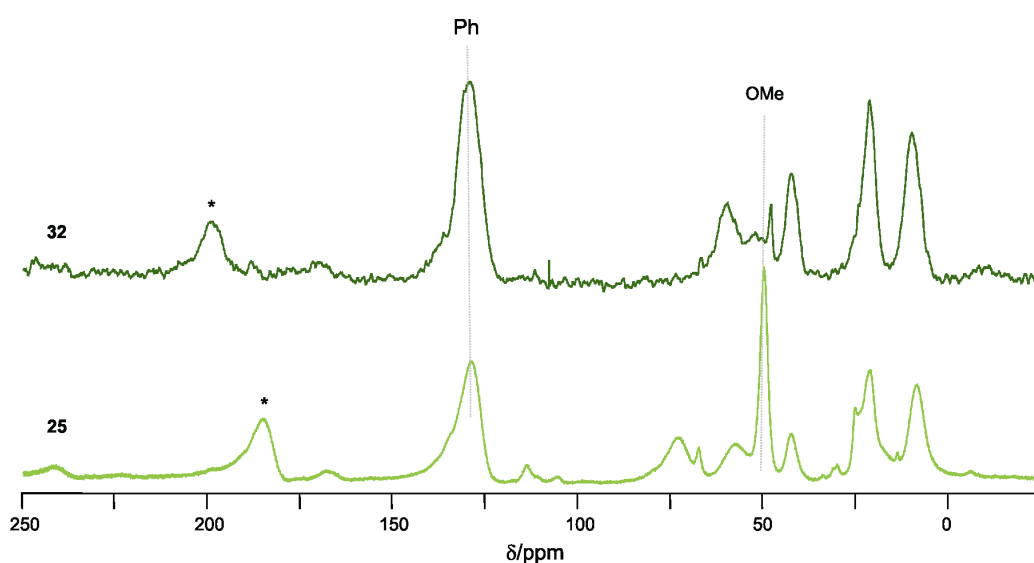


Figura 5.5: Espectro de RMN de ^{13}C de CP/MAS de: $\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{Ph-DAB}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3]$ (**25**) e MCM-48-Mo (**32**). Os sinais com * são artefactos.

Os espectros de RMN de ^{29}Si MAS dos materiais ancorados **27-32** apresentam evidência directa, da incorporação de um sistema orgânico covalentemente ancorado no material mesoporoso.

A Figura 5.6 mostra os espectros de RMN de ^{29}Si (MAS e CP/MAS) do MCM-41 (**7**), do material modificado MCM-41-L- Me_3SiCl (**28**) e do catalisador MCM-41-L- $\text{Me}_3\text{SiCl-Mo}$ (**29**). Resultados similares foram obtidos para os materiais, MCM-48-L- Me_3SiCl (**30**) e MCM-48-L- $\text{Me}_3\text{SiCl-Mo}$ (**31**) em que foi utilizando como suporte o MCM-48 (**20**).

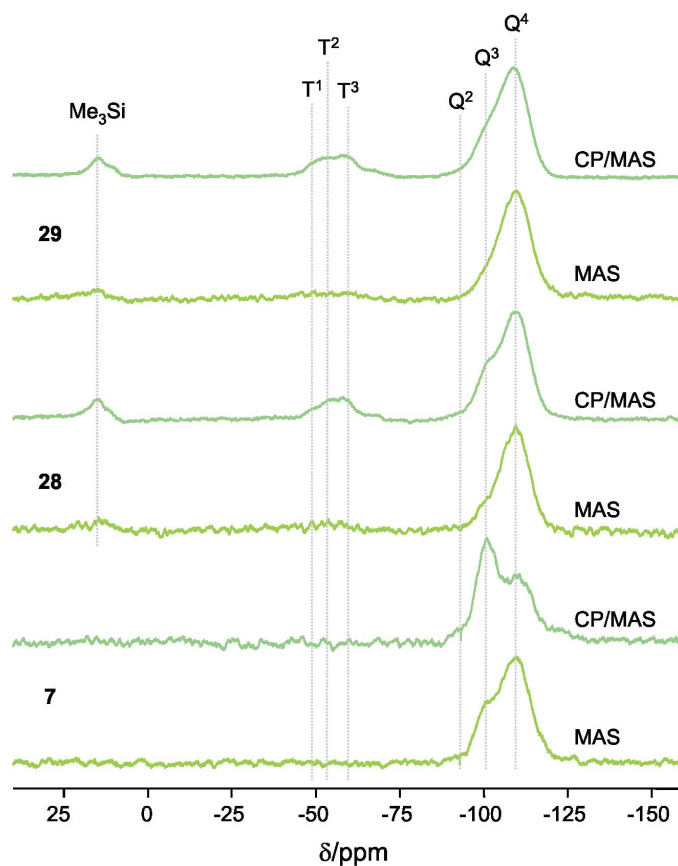


Figura 5.6: Espectros de RMN ^{29}Si MAS e CP/MAS de: MCM-41 (**7**), MCM-41-L- Me_3SiCl (**28**) e MCM-41-L- $\text{Me}_3\text{SiCl-Mo}$ (**29**).

O espectro de RMN de ^{29}Si MAS do MCM-41 (**7**) apresenta dois picos largos convoluídos a -108.8 ppm e -101.6 ppm, atribuídos às espécies Q^4 e Q^3 da estrutura da sílica, sendo $\text{Q}^n = \text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$. Um ombro pouco acentuado é também observado a -91.0 ppm para as espécies Q^2 . Resultados semelhantes foram obtidos para o material MCM-48 (**20**), Figura 5.7, onde os sinais atribuídos às espécies Q^4 , Q^3 e Q^2 , aparecem a -109.4 ppm, -101.3 ppm e -91.4 ppm.

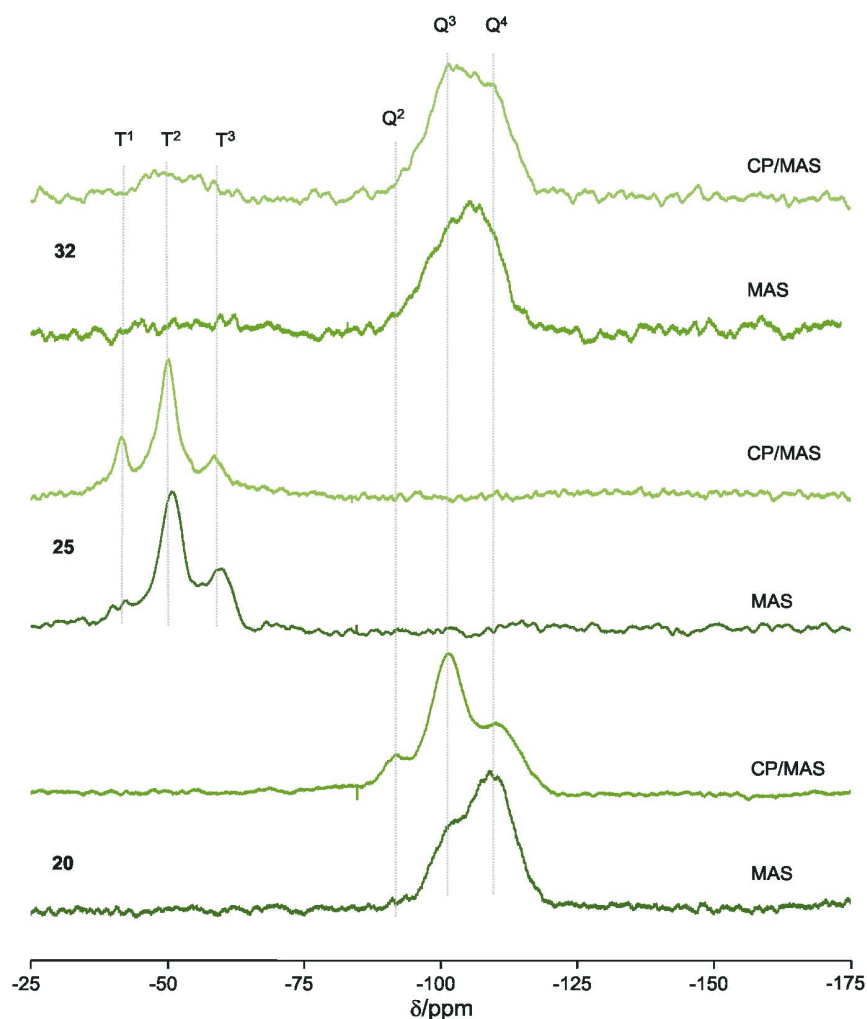


Figura 5.7: Espectro de RMN de ^{29}Si MAS e CP/MAS de: MCM-48 (**20**), $\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{Ph-DAB}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3]$ (**25**) e MCM-48-Mo (**32**).

As espécies Q^3 estão associadas aos silanóis simples Si-OH (incluindo os que formam ligações por pontes de hidrogénio), e as espécies Q^2 correspondem aos grupos silanol geminais (*vd.* Fig. 1.9, Cap. 1). A ancoragem dos ligandos e/ou dos complexos aos materiais de suporte MCM-41 (**7**) e MCM-48 (**20**) provocou uma redução nas intensidades dos picos correspondentes às espécies Q^2 e Q^3 e, um aumento concomitante da intensidade do pico correspondente às espécies Q^4 devido à silanação da superfície por substituição nucleofílica. O espectro de ^{29}Si CP/MAS do material MCM-41-L- Me_3SiCl (**28**) mostra que ainda há átomos de silício do tipo Q^3 que não reagiram. Estes podem ser grupos silanol presentes na superfície que estão a fazer ligações por pontes de hidrogénio $(\text{SiO})_3\text{Si-OH}\cdots\text{OH-Si}(\text{SiO})_3$, conforme já foi mostrado anteriormente e que não reagiram com os

agentes de silanação⁹. Nos espectros de RMN de ^{29}Si CP/MAS dos compostos MCM-41-L-Me₃SiCl (**28**) e MCM-41-L-Me₃SiCl-Mo (**29**) é possível visualizar três sinais no intervalo (-50 a -58 ppm), atribuídos às espécies organossilícicas T¹, T² e T³, sendo $T^m = R\text{Si}(\text{OSi})_m(\text{OEt})_{3-m}$.

O sinal largo e fraco por volta de 14.0 ppm é atribuído ao núcleo de silício dos grupos Me₃Si para os materiais **28**, **29**, **30** e **31** (Figura 5.6 e Cap. 6). As reacções dos materiais ligando-sílica MCM-41-L-Me₃SiCl (**28**) e MCM-48-L-Me₃SiCl (**30**) com o complexo MoO₂Cl₂(THF)₂ não conduzem a grandes alterações nos espectros de RMN de ^{29}Si CP/MAS e MAS. No espectro de ^{29}Si CP/MAS do composto MCM-48-Mo (**32**) apenas se identificam dois sinais fracos a -50.0 ppm e -57.5 ppm, atribuídos às espécies organossilícicas T¹ e T², respectivamente.

5.4- Epoxidação catalítica

Os estudos catalíticos foram realizados em colaboração com a Dr.^a Anabela Valente, na Universidade de Aveiro.

Complexos com ligandos bidentados (L-L) do tipo 1,4-diazobutadieno substituídos (RN=CR'-CR'=NR) foram previamente descritos como sendo catalisadores homogéneos activos e estáveis para a epoxidação de olefinas usando TBHP como oxidante^{3b}.

As propriedades catalíticas do MoO₂Cl₂[Ph-DAB-(CH₂)₃Si(OEt)₃] (**24**) foram estudadas para a epoxidação do ciclo-octeno com o TBHP a 55°C (1% de razão molar de complexo/ciclo-octeno). Ao fim de 1 hora de reacção o valor de *TOF* para o complexo **24** foi de 18 mmol g⁻¹_{cat} h⁻¹ e ao fim de 24 horas a selectividade para o óxido de ciclo-octeno foi de 96% e a conversão de 56% (Tabela 5.2).

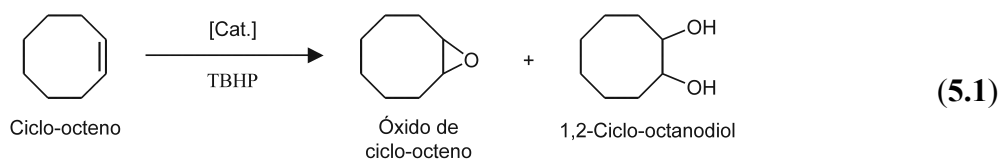
A actividade do complexo **24** é comparável à de outros catalisadores, pertencentes à família dos oxocomplexos de molibdénio(VI) com ligandos 1,4-diazobutadieno sem substituintes aromáticos, usados em condições reaccionais idênticas^{3b}. A actividade inicial foi de 58 mol mol⁻¹_{Mo} h⁻¹ mas depois decresce ao longo do tempo. Apesar de se usar oxidante em excesso em relação à quantidade de substrato, a conversão do ciclo-octeno ao fim de 24 horas não é completa. O centro metálico actua como um ácido de Lewis diminuindo a densidade electrónica na molécula de TBHP coordenada. Desta forma é facilitado o ataque nucleofílico da olefina na ligação O-O^{4b} (vd. Cap. 2, Esquema 2.1).

Tabela 5.2: Resultados da epoxidação do ciclo-octeno com os vários catalisadores a 55°C.

Catalisador	TOF [mmol g ⁻¹ _{cat} h ⁻¹] ^[a]	Conversão (%) ^[b]	Selectividade para o óxido de ciclo-octeno (%) ^[c]
MoO ₂ Cl ₂ [Ph-DAB-(CH ₂) ₃ Si(OEt) ₃] (24)	18	56	96
MCM-41-Mo (27) (1º ciclo)	4.5	65	100
MCM-41-Mo (27) (2º ciclo)	0.7	50	98
MCM-41-Mo (27) (3º ciclo)	0.4	48	98
MCM-41-L-Me ₃ SiCl-Mo (29) (1º ciclo)	6.7	62	81
MCM-41-L-Me ₃ SiCl-Mo (29) (2º ciclo)	1.1	55	89
MCM-41-L-Me ₃ SiCl-Mo (29) (3º ciclo)	0.7	50	92
MCM-48-L-Me ₃ SiCl-Mo (31) (1º ciclo)	5.9	63	94
MCM-48-L-Me ₃ SiCl-Mo (31) (2º ciclo)	0.8	58	94
MCM-48-L-Me ₃ SiCl-Mo (31) (3º ciclo)	0.5	55	95
MoO ₂ Cl ₂ [Ph-DAB-(CH ₂) ₂ CH ₃] (26)	58	90	91
MCM-48-Mo (32) (1 ciclo)	8	63	100
MCM-48-Mo (32) (2º ciclo)	1	55	98
MCM-48-Mo (32) (3º ciclo)	1	52	98

^[a] Calculado para 1 hora reacção ^[b] conversão do ciclo-octeno ao fim de 24 horas. ^[c] Formou-se o 1,2-ciclo-octanodiol.

A formação do *t*-BuOH durante o processo de epoxidação pode contribuir para o decréscimo da velocidade de reacção uma vez que este produto pode actuar como um inibidor competitivo para o ataque do TBHP ao centro de Mo^{VI} 4b,8a,16. Por outro lado, apesar do complexo conter ligandos de azoto relativamente estáveis^{3b,3c}, os grupos trietoxissililo pendentos podem levar à formação de dímeros/oligómeros menos reactivos, desactivando o catalisador durante a epoxidação. O complexo MoO₂Cl₂[Ph-DAB-(CH₂)₂CH₃] (**26**) foi também testado como catalisador em fase homogénea, no mesmo tipo de reacção. Na presença de **26**, o óxido de ciclo-octeno foi o produto principal de reacção (Equação 5.1), obtendo-se um rendimento de 90% ao fim de 24 horas.



O composto 1,2 ciclo-octanodiol foi também obtido com 9% de rendimento, formando-se devido à abertura do anel epóxido causada pelos centros activos de molibdénio(VI), que são ácidos de Lewis, tendo sido observados resultados semelhantes para o complexo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{Ph-DAB}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]$ (**24**). Os resultados catalíticos obtidos na presença dos catalisadores MCM-41-Mo (**27**) e MCM-48-Mo (**32**) são comparáveis com os obtidos em fase homogénea para os complexos **24** e **26** (Tabela 5.2, Figuras 5.8 e 5.9). Os perfis das curvas cinéticas são semelhantes entre si, sugerindo que o mecanismo reaccional é semelhante. Com o catalisador MCM-41-Mo (**27**), a velocidade de reacção diminui ao fim de 7 horas alcançando uma conversão de 65% ao fim de 24 horas, comparando com 56% de conversão obtida para o catalisador **24** em fase homogénea (Tabela 5.2). Para o catalisador MCM-48-Mo (**32**), observa-se um resultado muito semelhante, atingindo este uma conversão máxima de 63%, no mesmo intervalo de tempo.

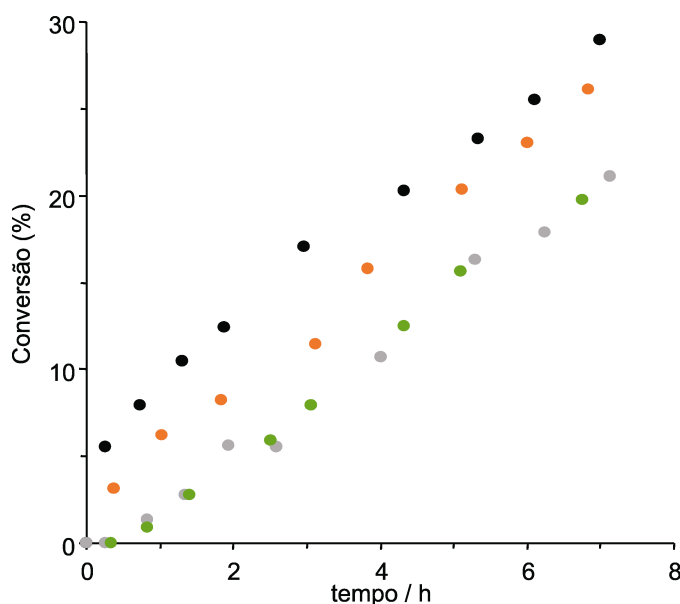


Figura 5.8: Perfil cinético para a epoxidação do ciclo-octeno na presença de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{Ph-DAB}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]$ (**24**) (●) e MCM-41-Mo (**27**) [(●) – 1º ciclo; (●) – 2º ciclo; (●) – 3º ciclo)].

A estabilidade dos catalisadores MCM-41-Mo (**27**) e MCM-48-Mo (**32**) foi estudada por reutilização do sólido recuperado em três ciclos reacionais consecutivos. Antes de cada reutilização os sólidos foram separados da mistura reaccional, lavados abundantemente, com diclorometano e secos a 60°C. Observou-se a perda de alguma actividade catalítica do primeiro para o segundo ciclo reaccional, mas depois a tendência

foi para se manter constante (Tabela 5.2, Figuras 5.8 e 5.9). Possivelmente, algumas espécies de molibdénio fracamente adsorvidas não foram eficientemente extraídas com o solvente depois da reacção de ancoragem e foram lixiviadas para o meio reaccional, durante o primeiro ciclo.

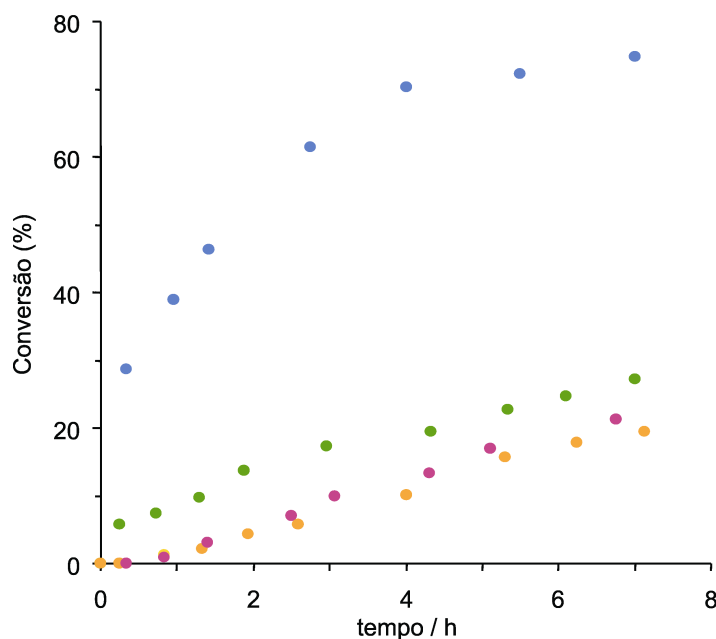


Figura 5.9: Perfis cinéticos para a epoxidação do ciclo-octeno na presença de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{Ph-DAB}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]$ (**26**) (●) e MCM-48-Mo (**32**) [1º ciclo - (●); 2º ciclo - (●); 3º ciclo- (●)].

Investigou-se ainda a estabilidade MCM-41-Mo (**27**) e MCM-48-Mo (**32**) num quarto ciclo reaccional. Nestes ensaios após 2 horas de reacção, os catalisadores foram separados por filtração à temperatura da reacção, e a solução permaneceu em agitação durante mais quatro horas a 55°C. A conversão do ciclo-octeno manteve-se, praticamente, inalterada em ambos os casos e as análises efectuadas por ICP-AES não detectaram molibdénio na solução reaccional. Os espectros de FTIR dos materiais **27** e **32** antes e depois dos ensaios catalíticos não apresentaram alterações significativas. Estes resultados sugerem que os catalisadores **27** e **32** são estáveis e a catálise é de natureza heterogénea.

Os materiais modificados MCM-41-L- Me_3SiCl -Mo (**29**) e MCM-48-L- Me_3SiCl -Mo (**31**) foram também testados como catalisadores para a epoxidação do ciclo-octeno com o TBHP a 55°C. Considerando as actividades iniciais, a epoxidação do ciclo-octeno na presença do complexo MCM-41-L- Me_3SiCl -Mo (**29**) é ligeiramente mais rápida do que a observada para o MCM-48-L- Me_3SiCl -Mo (**31**) ($\text{TOF} = 6.7$ e $5.9 \text{ mmol g}^{-1}_{\text{cat}} \text{ h}^{-1}$,

respectivamente), apesar da menor quantidade de molibdénio presente no material MCM-41-L-Me₃SiCl-Mo (**29**). No entanto, ao fim de 24 horas ambos os catalisadores deram, *c.a.*, 63% de conversão (Tabela 5.2). Os perfis cinéticos de MCM-41-L-Me₃SiCl-Mo (**29**) e MCM-48-L-Me₃SiCl-Mo (**31**) são semelhantes (Figura 5.10), e as diferenças das actividades iniciais podem ser devido às diferentes estruturas mesoporosas do material hospedeiro. Apesar da menor quantidade de molibdénio nos materiais **29** e **31** em comparação com MCM-41-Mo (**27**) eles apresentaram uma actividade inicial mais elevada (Tabela 5.2).

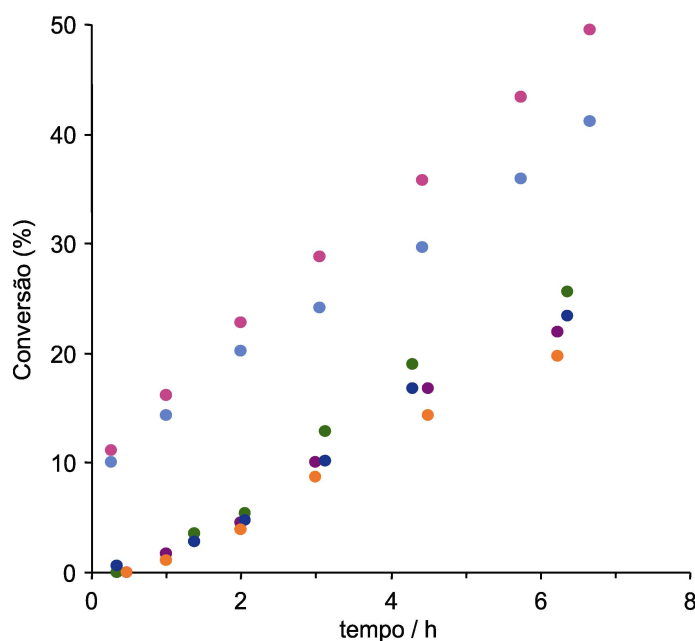
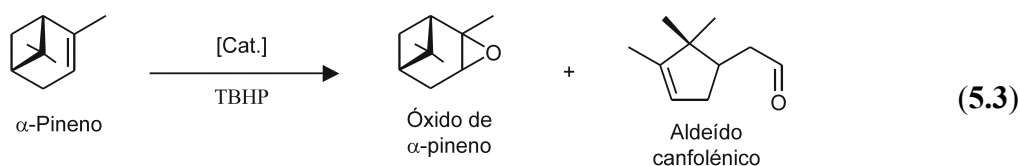
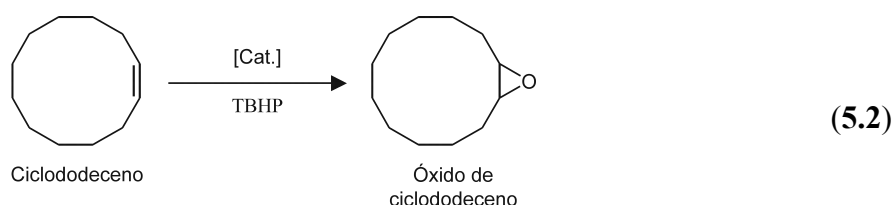


Figura 5.10: Perfil cinético para a epoxidação do ciclo-octeno na presença de MCM-41-L-Me₃SiCl-Mo (**29**) [(●) – 1º ciclo; (●) – 2º ciclo; (●) – 3º ciclo)] e MCM-48-L-Me₃SiCl-Mo (**31**) [(●) – 1º ciclo; (●) – 2º ciclo; (●) – 3º ciclo)].

A presença do trimetilsilano tornou a superfície do MCM-41 (**7**) e do MCM-48 (**20**) mais hidrofóbica favorecendo a adsorção da olefina, mas ao mesmo tempo reduziu a adsorção do *t*-BuOH, que é mais polar, deixando os centros metálicos mais disponíveis para o ataque do TBHP. Os catalisadores **29** e **31** apresentam uma selectividade para o óxido do ciclo-octeno mais baixa do que a observada para o MCM-41-Mo (**27**) e para o complexo MoO₂Cl₂[Ph-DAB-(CH₂)₃Si(OEt)₃] (**24**). Isto não era esperado pois a adsorção do epóxido, que é mais polar do que a olefina, deveria ser menos favorável numa superfície mais hidrofóbica. Provavelmente, traços de HCl permaneceram nestes materiais depois da silanação, e poderão ser responsáveis pela reacção de abertura do anel. De facto,

a selectividade do 1,2-ciclo-octanodiol decresce nas sucessivas reutilizações do catalisador (Tabela 5.2). A estabilidade dos complexos MCM-41-L-Me₃SiCl-Mo (**29**) e MCM-48-L-Me₃SiCl-Mo (**31**) foi estudada de uma maneira similar à realizada para os materiais MCM-41-Mo (**27**) e MCM-48-Mo (**32**). A principal perda de actividade catalítica foi observada do primeiro para o segundo ciclo reaccional, mas depois a tendência foi para se manter constante, tal como se observou para os catalisadores **27** e **32**. A lixiviação de alguns complexos de molibdénio adsorvidos no material, podem ser responsáveis pela perda de alguma actividade inicial. Contudo a quantidade de molibdénio presente no catalisador depois de três ciclos reaccionais foi de pelo menos 99% do valor original, como confirmado por ICP-AES.

Os catalisadores **27**, **29** e **31** foram também testados na epoxidação do ciclododeceno e α -pineno com TBHP a 55°C (Equações 5.2 e 5.3).



Para cada um dos catalisadores, a conversão de olefina ao fim de 24 horas decresceu na seguinte ordem: ciclo-octeno > ciclododeceno > α -pineno. Na oxidação do ciclododeceno formou-se o epóxido como produto único da reacção (Figura 5.11).

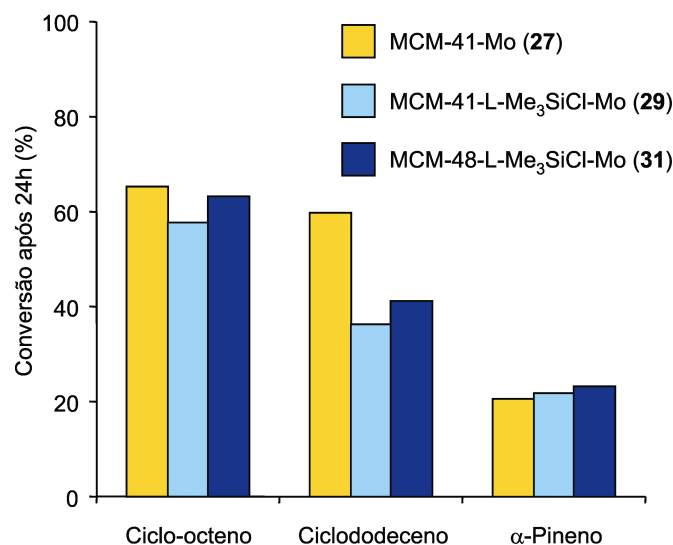


Figura 5.11: Conversão do ciclo-octeno, ciclododeceno e α -pineno.

Uma conversão mais elevada do ciclododeceno em óxido de ciclododeceno foi conseguida com o MCM-41-Mo (27) (60%, ao fim de 24 horas) comparativamente a MCM-41-L-Me₃SiCl-Mo (29) ou MCM-48-L-Me₃SiCl-Mo (31), (Figura 5.11). Este facto pode ser atribuído a uma difusão mais rápida das moléculas de substrato dentro dos poros do catalisador 27 uma vez que este catalisador é o que apresenta um V_p mais elevado (Tabela 5.1). Na Figura 5.12 pode-se observar a selectividade para os respectivos epóxidos, para os catalisadores 27, 29 e 31.

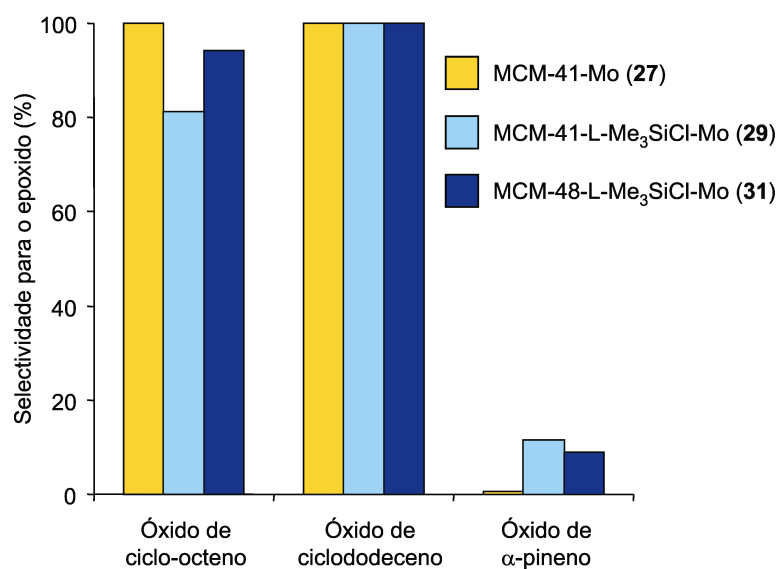
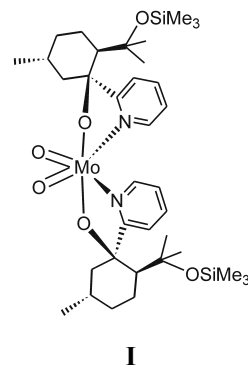


Figura 5.12: Selectividade para o epóxido observada após 24 horas para MCM-41-Mo (27) MCM-41-L-Me₃SiCl-Mo (29) e MCM-48-L-Me₃SiCl-Mo (31).

Na oxidação do α -pineno formou-se menos de 2.5% de óxido de α -pineno ao fim de 24 horas. O produto principal de reacção foi o aldeído canfolénico (< 6% de rendimento), este formou-se devido ao rearranjo do óxido de α -pineno catalisado pelo centro metálico, que actua como um ácido de Lewis¹⁷. Esta abertura do anel foi previamente mencionada para oxocomplexos de molibdénio contendo ligandos bidentados mistos (O/N) do tipo I¹⁶.



O catalisador MCM-48-Mo (**32**) foi testado na epoxidação do (R)-(+)-limoneno e das olefinas referidas anteriormente. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Figura 5.13. Para o ciclo-octeno e o ciclododeceno, os respectivos epóxidos foram os únicos produtos de reacção, sendo os resultados semelhantes aos observados para os catalisadores MCM-41-Mo (**27**), MCM-41-L-Me₃SiCl-Mo (**29**) e MCM-48-L-Me₃SiCl-Mo (**31**).

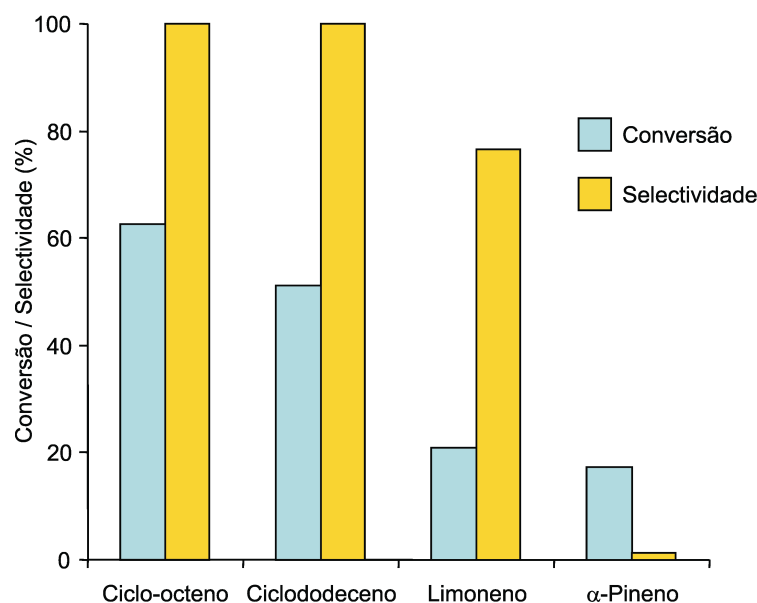
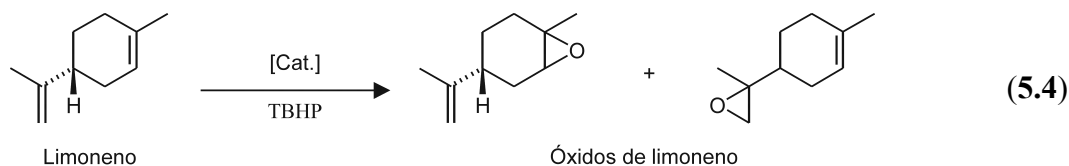


Figura 5.13: Conversão e selectividade após 24 h do ciclo-octeno, ciclododeceno, limoneno e α -pineno, para os respectivos epóxidos, na presença do catalisador MCM-48-Mo (**32**).

No caso do (R)-(+)-limoneno, o catalisador apresenta regioselectividade, para a epoxidação da dupla ligação do anel, formando os óxidos de limoneno numa razão molar de 3.2 (Equação 5.4).



A oxidação catalítica do α -pineno produziu menos de 1% de óxido de α -pineno ao fim de 24 horas. O produto maioritário desta reacção foi o aldeído canfolénico, obtido com 8% de rendimento, que é um intermediário para a formação da fragrância da madeira de sândalo, o santalol.

5.5- Conclusões

Este trabalho mostra que o ligando 1,4-diazobutadieno contendo grupos alcoxissilano pode ser utilizado para a preparação de oxocomplexos de molibdênio(VI) com actividade catalítica para a epoxidação de olefinas usando o TBHP como oxidante. Estes complexos podem ser imobilizados, em suportes mesoporosos (MCM-41 e MCM-48) por meio de ligações covalentes utilizando dois métodos distintos.

No que diz respeito à estabilidade catalítica, alguma actividade foi perdida do primeiro para o segundo ciclo reaccional, mas a partir daqui os sólidos foram reciclados sem perda de actividade, indicando que os sólidos reciclados funcionaram como verdadeiros catalisadores heterogéneos. A silanação com o cloreto de trimetilsilano apresenta algumas vantagens, uma vez que torna a superfície do material mais hidrofóbica, evitando que os grupos hidroxilo à superfície interfiram no processo catalítico. Além disso absorve o *t*-BuOH, evitando a competição entre este e o TBHP no decorrer do ensaio catalítico.

Não se verificaram diferenças acentuadas quanto à utilização de um suporte mesoporoso com canais unidireccionais (MCM-41) ou com canais tridimensionais (MCM-48).

5.6- Bibliografia

1. (a) K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.*, **89**, 431 (1989); (b) M. H. Dickman, M. T. Pope, *Chem. Rev.*, **94**, 569 (1994); (c) C. C. Romão, F. E. Kühn, W. A. Herrmann, *Chem. Rev.*, **97**, 3197 (1997); (d) A. Corma, H. García, *Chem. Rev.*, **102**, 3837 (2002).
2. (a) W. R. Thiel, M. Angstl, T. Priermeier, *Chem. Ber.*, **127**, 2373 (1994); (b) W. R. Thiel, M. Angstl, N. Hansen, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **103**, 5 (1995); (c) W. R. Thiel, T. Priermeier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1737 (1995); (d) W. R. Thiel, J. Eppinger, *Chem. Eur. J.*, **3**, 696 (1997).
3. (a) F. E. Kühn, E. Herdtweck, J. J. Haider, W. A. Herrmann, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, C. C. Romão, *J. Organomet. Chem.*, **583**, 3 (1999); (b) F. E. Kühn, A. D. Lopes, A. M. Santos, E. Herdtweck, J. J. Haider, C. C. Romão, A. G. Santos, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **151**, 147 (2000); (c) F. E. Kühn, A. M. Santos, A. D. Lopes, I. S. Gonçalves, E. Herdtweck, C. C. Romão, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **164**, 25 (2000). (d) A. D. Lopes, tese de doutoramento, ITQB, Universidade Nova de Lisboa, 1999.
4. (a) A. Hroch, G. Gemmecker, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1107 (2000); (b) F. E. Kühn, M. Groarke, É. Bencze, E. Herdtweck, A. Prazeres, A. M. Santos, M. J. Calhorda, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, M. Pillinger, *Chem. Eur. J.*, **8**, 2370 (2002).
5. (a) D. C. Sherrington, *Catal. Today*, **57**, 87 (2000); (b) S. Leinonen, D. C. Sherrington, A. Sneddon, D. McLoughlin, J. Corker, C. Canevali, F. Morazzoni, J. Reedijk, S. B. D. Spratt, *J. Catal.*, **183**, 251 (1999); (c) M. M. Miller, D. C. Sherrington, *J. Catal.*, **152**, 368 (1995); (d) M. M. Miller, D. C. Sherrington, *J. Catal.*, **152**, 377 (1995).
6. A. Corma, A. Fuerte, M. Iglesias, F. Sánchez, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **107**, 225 (1996)
7. M. Jia, W. R. Thiel, *Chem. Commun.*, 2392 (2002).
8. (a) P. Ferreira, I. S. Gonçalves, F. E. Kühn, A. D. Lopes, M. A. Martins, M. Pillinger, A. Pina, J. Rocha, C. C. Romão, A. M. Santos, T. M. Santos, A. A. Valente, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2263 (2000); (b) C. D. Nunes, A. A. Valente, M. Pillinger, A. C. Fernandes, C. C. Romão, J. Rocha, I. S. Gonçalves, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1735 (2002).
9. X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Miller, H. Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6525 (1997).

10. (a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992); (b) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. -W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
11. (a) A. A. Romero, M. D. Alba, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5294 (1997); (b) J. Xu, Z. Luan, H. He, W. Zhou, L. Kevan, *Chem. Mater.*, **10**, 3690 (1998).
12. (a) B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann, H. Gies, *Microporous Mater.*, **6**, 375 (1996); (b) W. Hammond, E. Prouzet, S. D. Mahanti, T. J. Pinnavaia, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **27**, 19 (1999).
13. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd edn., Academic Press, London, (1982).
14. M. Pillinger, C. D. Nunes, P. D. Vaz, A. A. Valente, I. S. Gonçalves, P. J. A. Ribeiro-Claro, J. Rocha, L. D. Carlos, F. E. Kühn, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 3098 (2002).
15. D. Brunel, A. Cauvel, F. Fajula, F. DiRenzo, *Zeolites: A Refined Tool for Designing Catalytic Sites* (Eds. L. Bonnevot et al.), Elsevier Science B. V., p. 173 (1995).
16. A. A. Valente, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, J. E. Rodríguez-Borges, M. Pillinger, C. C. Romão, J. Rocha, X. García-Mera, *New J. Chem.*, **25**, 959 (2001).
17. P. J. Kunkeler, J. C. Van der Waal, J. Bremmer, B. J. Zuurdeeg, R. S. Downing, H. Van Bekkum, *Catal. Lett.*, **53**, 135 (1998).

Considerações finais

Considerações finais

O presente trabalho foi dirigido para os seguintes objectivos:

- Compreensão, a nível mecanístico, da epoxidação de olefinas com dioxocomplexos de molibdénio(VI) do tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ em fase homogénea;
- Estudo da reactividade dos oxocomplexos de Mo^{VI} e Re^{VII} na superfície de materiais mesoporosos, com o intuito de verificar o potencial catalítico destes materiais na epoxidação de olefinas, em fase heterogénea;
- Caracterização das espécies na superfície resultantes dos diferentes métodos de imobilização, através de diversas técnicas espectroscópicas;
- Extensão dos conceitos da química destes óxidos inorgânicos ou organometálicos à ciência dos materiais.

Para se compreender o melhor possível o mecanismo de epoxidação de olefinas, catalisado por dioxocomplexos de molibdénio(VI) foram realizados ensaios catalíticos e estudos cinéticos. Os oxocomplexos estudados continham dois tipos distintos de ligandos doadores – bipyridinas substituídas e diazobutadienos substituídos. Verificou-se que estes últimos são mais activos e que esta actividade pode ser incrementada com a utilização de substituintes volumosos, pois tornam a coordenação do oxidante mais instável e como tal a formação do epóxido é mais fácil. Com os resultados obtidos foi possível propor um mecanismo para o ciclo reaccional, envolvendo as espécies químicas utilizadas.

Após este estudo com os dioxocomplexos de Mo^{VI} em fase homogénea, passou-se para a imobilização dos complexos, na expectativa de encontrar nos catalisadores ancorados melhores resultados que no análogo molecular.

O material escolhido para a heterogeneização foi o MCM-41 que apresenta fortes potencialidades como suporte, dado que é: (i) não poluente, (ii) não será corrosivo às instalações industriais, (iii) é um material ordenado com uma área superficial e volume de poros elevados, facilitando a funcionalização.

Assim, a primeira abordagem neste estudo de heterogeneização foi a imobilização por impregnação directa dos catalisadores $[\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{solvente})_2]$ no material mesoporoso, com e sem activação da superfície, por tratamento com NEt_3 . Este método permitiu a preparação de catalisadores activos para a epoxidação de olefinas e oxidação de álcoois.

Contudo, as espécies imobilizadas apresentaram uma estrutura diferente das inicialmente introduzidas no material.

O passo seguinte foi encontrar alternativas para manter a integridade das espécies imobilizadas, e uma delas passou por desenvolver uma metodologia em que a espécie activa, responsável pela actividade catalítica, fosse construída por etapas na parede do suporte. Desta forma, funcionalizou-se a superfície do MCM-41 com um espaçador *via* um organossilano de fórmula $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{Cl}$ que permitiu a reacção com uma bipyridina assimétrica. O passo final deste sistema reaccional foi a imobilização do centro activo por adição dos oxocomplexos $(\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{THF})_2$ ou CH_3ReO_3), ao material organofuncionalizado com um ligando de azoto bidentado.

No caso do material com as espécies de Mo^{VI} , verificou-se a existência de uma elevada quantidade de molibdénio (8.3%) o que conduziu à formação de espécies diméricas que adsorvem fracamente à superfície e foram facilmente removidas durante a transformação oxidativa. O material com as espécies de Re^{VII} , apresentou também uma quantidade de metal elevada (10.24%) não demonstrando qualquer actividade catalítica.

Por fim e tendo em atenção os estudos de fase homogénea (Cap. 2) preparou-se um complexo do tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ (L_2 – di-imina substituída com grupos $-\text{Si}(\text{OR})_3$) que permitiram uma ligação directa à superfície, por organofuncionalização. Alternativamente, também se estudou um material preparado por etapas, *i.e.*, adicionando o ligando e posteriormente o aducto metálico (Mo^{VI}). Estudou-se ainda o tratamento da superfície com Me_3SiCl com o intuito de proteger os grupos Si-OH remanescentes, para que não interferissem no processo catalítico. Daqui resultaram materiais que apresentavam características bastante promissoras a nível de estabilidade catalítica, demonstrando que no primeiro ciclo reaccional existia uma pequena percentagem de espécies activas que passavam para a solução, mas usando o material num segundo ciclo reaccional, este funcionou como um verdadeiro catalisador heterogéneo.

Iniciou-se ainda a procura de novos suportes no Capítulo 5, testando-se um outro material mesoporoso (MCM-48) da família M41S. Este material com estrutura tridimensional apresentou alguma diferença, ainda que subtil, nos processos catalíticos.

Em relação a perspectivas futuras interessa realçar que a maioria dos estudos ainda se concentra na preparação de sistemas bem definidos, enquanto que a estabilidade e a eficiência dos catalisadores assim obtidos ainda está pouco investigada. Desta forma, um

bom investimento continuará a ser a exploração de novas reacções que tenham precedentes na química de solução, novos complexos de superfície poderão ser sintetizados e aplicados a um maior número de reacções catalíticas. Contudo, a tendência desta química parece estar direccionada para o uso de novos complexos organometálicos-inorgânicos e para a exploração de novos suportes. Uma possibilidade serão os novos híbridos orgânicos/inorgânicos descobertos recentemente (vd. Cap.1, pág.22).

Capítulo 6

Detalhes experimentais

Capítulo 6	151
6.1- Técnicas de Caracterização	153
<i>Análises Químicas elementares</i>	153
<i>Difracção de Raios-X</i>	153
<i>Isotérmicas de Equilíbrio de Adsorção e Dessorção dos Materiais</i>	154
<i>Determinação da área específica de um material</i>	155
<i>Determinação do volume total de poros de um material</i>	156
<i>Ensaio Catalíticos</i>	156
<i>Estudos Cinéticos de formação do catalisador</i>	158
<i>Análise Termogravimétrica</i>	158
<i>Espectroscopia de Infravermelho e Raman</i>	158
<i>Espectroscopia de RMN de Líquidos</i>	159
<i>Espectroscopia de RMN de Estado Sólido</i>	159
<i>EXAFS</i>	159
6.2- Técnicas Experimentais	160
6.3- Síntese e Caracterização dos Complexos e Materiais	161
6.4- Bibliografia	173

6.1- Técnicas de Caracterização

Análises Químicas elementares

As análises elementares (C, H, N) foram realizadas no ITQB (Instituto de Tecnologia Química e Biológica), no Departamento de Química da Universidade de Aveiro e no Mikroanalytische Labor da Technischen Universität München.

As análises dos metais foram realizada por ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma Analysis Emission Spectrometry*) na Universidade de Aveiro. Antes de serem analisadas por ICP-AES, as amostras foram dissolvidas em hidróxido de sódio 1M e diluídas de forma a poderem ser efectuadas as análises.

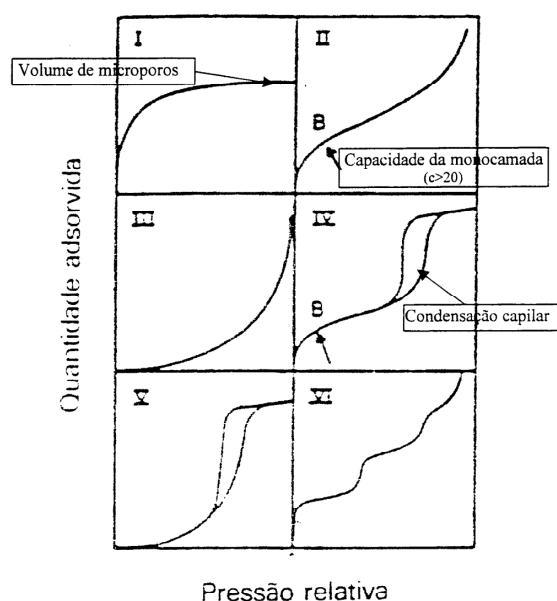
Difracção de Raios-X de Pós^{1,2}

Os difractogramas de raios-X de pós foram realizados na Universidade de Aveiro num difractómetro Philips X'pert usando uma radiação Cu K_{α} ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) filtrada por

níquel. Os difractogramas foram normalmente registados entre 1 e 12° (2θ) utilizando um passo de 0.02° e uma velocidade de varrimento de 0.24°/min.

Isotérmicas de Equilíbrio de Adsorção e Dessorção dos Materiais^{3,4,5}

De acordo com a IUPAC existem seis tipos de isotérmicas de adsorção (Figura 6.1). A classificação do tipo de isotérmica permite obter informações relevantes acerca da natureza dos processos de adsorção e o formato da isotérmica é em função do tipo de porosidade do sólido.



- *Tipo I*- Sólidos microporosos
- *Tipo II e III*- Sólidos não porosos ou macroporosos
- *Tipo IV e V*- Sólidos mesoporosos
- *Tipo VI*- Superfícies uniformes não porosas

Figura 6.1: Classificação das isotérmicas de adsorção segundo a IUPAC.

As medidas de adsorção e dessorção de azoto, realizadas na Universidade de Aveiro em colaboração com a Dr.^a Anabela Valente, foram efectuadas a 77K, usando um aparelho de adsorção gravimétrico equipado com uma microbalança electrónica CI MK2-M5 e um sensor de pressão Edwards Barocel. Antes de serem analisados, os materiais MCM-41 (7) e MCM-48 (20) foram degaseificados a 723K durante uma noite, atingindo uma pressão residual de cerca de 10⁻⁴ mbar. Uma temperatura mais baixa de degaseificação, a 413K, foi usada para os materiais modificados, (para minimizar a destruição das funcionalizações). As áreas superficiais específicas (S_{BET}) foram determinadas usando o método de BET, para pressões relativas entre 0.05 e 0.25, tomando como área de projecção do azoto molecular o valor de 0.162 nm² molec⁻¹. O volume total de poros (V_p) foi

estimado a partir da quantidade de azoto adsorvido a $p/p_0 \sim 0.95$, usando a densidade do azoto líquido a 77K de 0.8081 g cm^{-3} .

Determinação da área específica de um material

A equação mais utilizada para descrever a adsorção física de um gás num sólido é a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Ela é representada por:

$$\frac{p}{n \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{n_m \cdot c} + \frac{c-1}{n_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0}$$

em que:

n - número de moles de gás adsorvido por grama de sólido desgaseificado (mol g^{-1})

n_m - capacidade da monocamada por grama de sólido (mol g^{-1})

p/p_0 - pressão relativa

p_0 - pressão de saturação do adsorvido à temperatura do ensaio

c - constante experimental relacionada com a forma da isotérmica na região de validade

O ajuste à isotérmica é feito usando dois parâmetros n_m e c . Fazendo a representação gráfica de $\frac{p}{n \cdot (p_0 - p)}$ em função de p/p_0 é possível determinar n_m (com base numa recta

$y=mx+b$) sendo a ordenada na origem b dada por $\frac{1}{n_m \cdot c}$ e o declive m é $\frac{c-1}{n_m \cdot c}$ então

$n_m = \frac{1}{m+b}$. É também possível determinar a área específica do sólido através da seguinte equação:

$$S_{BET} = n_m \cdot N_0 \cdot a_m \text{ (m}^2\text{g}^{-1}\text{)}$$

onde:

N_0 - número de Avogadro

a_m - área ocupada por uma molécula de adsorvido (m^2) numa monocamada completa.

As curvas de distribuição do tamanho dos poros (PSD - volume diferencial de adsorvido por tamanho diferencial de poro e por unidade de massa vs. diâmetro do poro), foram obtidas a partir da curva de dessorção do gráfico experimental das isotérmicas,

usando um método baseado na área da parede dos poros^{3,4}. Assumindo poros cilíndricos abertos de raio r_p , ângulo de contacto nulo (0), e contando com a espessura estatística da camada já adsorvida t , r_p pode ser calculado somando o raio de Kelvin com t ⁶. Os valores de t derivam de uma isotérmica padrão de azoto em sílica hidroxilada não porosa, disponível na literatura⁵. Embora seja conhecido que estes métodos tradicionais baseados na equação de Kelvin subestimam o tamanho dos poros até um valor aproximado de 7.5 nm, neste trabalho estes cálculos foram realizados para efeitos comparativos das amostras obtidas antes e depois da complexação.

Determinação do volume total de poros de um material

O volume total de poros foi estimado a partir da isotérmica de equilíbrio de adsorção e é baseado no facto do gás condensar em líquido nos poros estreitos a pressões inferiores à pressão de vapor de saturação do adsorvente. Assumindo que os poros estão cheios com o condensado a pressões relativas elevadas, o volume total de poros (V_p) pode ser calculado usando a equação de Gurvitsch:

$$V_p = n_{sat} \cdot V_M^L \quad (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$$

em que:

n_{sat} - número de moles de adsorvido por grama de sólido quando $p \approx p_0$

V_M^L - volume molar do adsorvido na fase líquida (para N_2 , $V_M^L = 34.6 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$)

Ensaaios Catalíticos

As reacções de oxidação catalítica de olefinas, realizadas na Universidade de Aveiro em colaboração com a Dr.^a AnabeleValente, em que se utilizaram as amostras de molibdénio (complexos e materiais) como catalisadores, em fase líquida foram levadas a cabo a 55°C em atmosfera de ar num reactor equipado com agitação magnética. No reactor foram colocados 175 mg de catalisador, 7.3 mmol de olefina e 11mmol de TBHP como oxidante (5.5 M em decano). Foram retiradas amostras periodicamente e analisadas usando um cromatógrafo de gás (GC Varian 3800) equipado com uma coluna capilar (DB-5, 30 m \times 0.25 mm para a epoxidação de olefinas e CP WAX 52CB, 30 m \times 0.53 mm para a oxidação dos álcoois) e um detector de ionização de chama. Os produtos foram

quantificados usando curvas de calibração e *n*-nonano ou undecano como padrões internos, adicionados depois da reacção. A reciclagem dos catalisadores heterogéneos foi efectuada por separação do sólido por filtração, lavado abundantemente com diclorometano e seco à temperatura ambiente durante uma noite.

Um dos maiores problemas encontrados em reacções em fase líquida é a lixiviação do componente activo do suporte³. Isto é uma fonte de desactivação e sob esta interpretação o catalisador não tem valor para aplicações em larga escala. Por esta razão, muitos dos estudos descritos apresentam descrição detalhada dos métodos empregues para investigar a possível perda de centros metálicos. Geralmente existem dois métodos usados para examinar a lixiviação do catalisador.

1. O “Método da filtração” consiste na filtração do catalisador da mistura reaccional após um tempo de reacção. A conversão é monitorizada por GC. Se não se observar mais conversão depois da remoção do catalisador, pode-se assumir que não houve lixiviação. No caso de catalisadores sensíveis é possível que não se possa usar este método, sendo necessário um segundo método como alternativa.
2. O segundo método usado para examinar a lixiviação do catalisador são os métodos espectroscópicos. Neste a mistura de produtos é analisada por UV, RMN ou ICP-AES, para procurar traços de metais ou de grupos orgânicos imobilizados no suporte.

Em oxidações com os catalisadores $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)(4-(n\text{-butil})-4'\text{-metil-2,2'-bipiridina})$ (**15**) e MCM-41-R-Bipy-Re (**19**), num reactor termostaticado foi colocada a olefina (400 mg, 3.65 mmol), *n*-dibutiléter (400 mg), o material de Re (70 mg), e 2.5 ml de CH_2Cl_2 . O peróxido de hidrogénio (0.8 ml, 35%, 9.3 mmol) foi adicionado para iniciar a reacção, deixou-se sob agitação durante 24 horas. O decorrer da reacção foi seguido por análise de cromatografia gasosa. As amostras são retiradas da fase orgânica, diluídas com CH_2Cl_2 e tratadas com uma quantidade catalítica de MnO_2 e MgSO_4 para destruir o peróxido de hidrogénio e remover a água, respectivamente

Foram também levadas a cabo outras reacções na presença de alguns complexos preparados no âmbito deste trabalho, usando um volume total constante, utilizando decano como solvente. Os parâmetros que podem influenciar as reacções, nomeadamente a temperatura da reacção, as concentrações iniciais de ciclo-octeno, de catalisador e de oxidante, foram variados para cada uma delas.

Estudos cinéticos de formação do catalisador

A medição de espectros electrónicos e das curvas de absorção em função do tempo, utilizadas para os estudos cinéticos, foram realizadas num espectrofotómetro Jasco EHC-477S Peltier, equipado com um câmara termostatzada, tendo sido utilizadas células de quartzo com as dimensões de $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 3\text{ cm}$.

Todos os ensaios cinéticos foram realizados usando um elevado excesso de TBHP (condições de pseudo primeira ordem). De um modo geral, adicionou-se TBHP concentrado em decano (5.5 M) a uma célula de quartzo termostatzada no espectrómetro de UV/Vis, e adicionou-se uma quantidade apropriada de solução do complexo metálico em NCMe de modo a obter um volume final constante de 3 ml com uma concentração inicial de complexo igual a $5 \times 10^{-4}\text{ M}$. A formação do produto foi seguida ao longo do tempo medindo a variação da absorvância a um comprimento de onda específico na gama de 300-500 nm.

Análise Termogravimétrica

Estudos de termogravimetria foram realizados usando um sistema de termobalança Perkin Elmer TGA 7 com uma rampa de aquecimento de 10 K min^{-1} até aos 973K sob atmosfera de azoto.

Espectroscopia de Infravermelho e Raman^{6,7}

Os espectros de transmissão no infravermelho foram registados com um espectrómetro Unicam Mattson Mod 7000 com transformada de Fourier usando pastilhas de KBr como suporte sólido. Os espectros foram registados à temperatura ambiente, no intervalo de frequências correspondendo à região do infravermelho médio ($4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$), com uma resolução de 2 cm^{-1} e 128 varrimentos.

Os espectros de Raman foram registados num espectrómetro Bruker RFS 100/S, com transformada de Fourier usando um laser Nd/YAG com uma excitação a 1064 nm. Os espectros foram registados à temperatura ambiente, no intervalo de frequências de $3600\text{--}50\text{ cm}^{-1}$, com uma resolução de 4 cm^{-1} , com um número de varrimentos e potência variáveis, de acordo com a natureza das amostras. As bandas são indicadas em número de onda (ν , cm^{-1}) com as seguintes intensidades: vs-muito forte, s-forte, m-média, w-fraca, sh-ombro.

Espectroscopia de RMN de Líquidos⁸

Espectros de RMN de ^{13}C e ^1H em solução foram registados num espectrómetro Bruker AMX-300 à temperatura ambiente e os espectros de ^{29}Si foram realizados a 25°C. Os desvios químicos, expressos em ppm (δ), foram medidos usando como referência o tetrametilsilano (TMS) ($\delta = 0.0$) ou o pico residual do solvente. Os espectros de ^{13}C foram realizados a 75.47 MHz, utilizando sempre o solvente como referência. Os espectros de ^{29}Si foram realizados a 59.62 MHz usando como referência o tetrametilsilano (TMS).

Os espectros de ^{17}O e de ^{95}Mo foram obtidos em espectrómetros JEOL JNM GX-400 e Bruker Avance DPX-400, respectivamente e foram realizados à temperatura de 20°C. Os espectros de ^{17}O e os de ^{95}Mo foram realizados a 54.14 MHz e 26.07 MHz, respectivamente, utilizando sempre o solvente como referência.

A multiplicidade dos sinais é indicada do seguinte modo: s- singlete, d- duplete, t- tripleto, m- multiplete, bd- sinal alargado.

Espectroscopia de RMN de Estado Sólido^{8,9}

Os espectros de ^{29}Si e ^{13}C RMN de estado sólido foram registados a 79.49 e a 100.62 MHz respectivamente, em espectrómetros Bruker Avance 400 e 500. Os espectros de ^{29}Si RMN MAS foram realizados com impulsos de 40°, rotações de 5.0-5.5 kHz e intervalos de tempo de 60 s entre cada ciclo. Os espectros de ^{29}Si RMN CP/MAS foram registados com impulsos de 90° de 5.5 μs ^1H , 8 ms de tempo de contacto, frequência de rotação de 4.5 kHz e intervalos de tempo entre cada ciclo de 4 s. Os espectros de ^{13}C CP/MAS foram registados com impulso de 90° de 4.5 μs ^1H , 2 ms de tempo de contacto, frequência de rotação de 8 kHz e intervalos de tempo entre cada ciclo de 4 s. Os desvios químicos são apresentados em partes por milhão em relação ao tetrametilsilano (TMS) e foram realizados à temperatura ambiente.

EXAFS¹⁰

As experiências que permitiram determinar a estrutura fina para além do limiar de absorção e raios-X (EXAFS- *Extended X-ray absorption fine structure*) foram realizadas pelo Dr. Martyn Pillinger na estação BM 29 do *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) em Grenoble, França.

Os espectros de absorção de raios-X de fronteira Re L_I e L_{III} foram registados a 20K em modo de transmissão e os espectros de absorção de raios-X de Mo de fronteira-K foram realizados à temperatura ambiente e também em modo de transmissão. Estas medidas foram realizadas com o feixe a operar a 6 GeV em modo de enchimento a 2/3 com correntes típicas de 180-190 mA para o rênio e a 170-200 mA para o molibdénio. Um varrimento foi realizado para cada amostra e registada a pré-fronteira em intervalos a 5 eV e a região depois da fronteira em intervalos de 0.025-0.05 Å⁻¹, dando aproximadamente um tempo total de aquisição de 40 minutos por varrimento. O monocromador é composto por dois cristais de Si (311) que se encontram desfasados para darem uma rejeição harmónica de 40% para o molibdénio e 50% para o rênio. As amostras sólidas foram diluídas com nitreto de boro (BN) e compactadas em pastilhas de 13 mm. Como amostra padrão utilizou-se o molibdato de sódio (Na₂MoO₄·2H₂O) para as amostras de molibdénio, e para o rênio utilizou-se o perrenato de potássio (KReO₄). As amostras sensíveis ao ar foram manipuladas em atmosfera inerte. Os detectores da câmara de ionização encontravam-se cheios com Ar (Argon) no caso do Re para se obter 30% de absorção I₀ (incidente) e 70% de absorção I_t (transmissão). No caso do Mo os detectores da câmara de ionização encontravam-se cheios com Kr (cripton) para se obter 30% de absorção I₀ (incidente) e 80% de absorção I_t (transmissão). Os programas EXCALIB e EXBACK (SRS Daresbury Laboratory, UK) foram usados de maneira normal para calibração e subtracção da linha de fundo. Os espectros de EXAFS, ajustados recorrendo ao método dos mínimos quadrados dos dados de EXAFS k³ ponderados não filtrados por transformada de Fourier, foram levados a cabo usando o programa EXCURVE (versão Excurv 98¹¹) usando a teoria da onda curva rápida. Os desvios de fase foram obtidos com este programa utilizando cálculos *ab-initio* baseados no esquema de Hedin-Lundqvist/von Barth¹².

6.2- Técnicas Experimentais

Na sua maioria, os compostos referidos neste trabalho são sensíveis ao ar, pelo que foram manuseados em atmosfera de gás inerte (Azoto, fornecido pela empresa Ar Líquido) recorrendo às técnicas tradicionais de linha de vácuo/azoto e de schlenk. Nas reacções realizadas a baixa temperatura, utilizaram-se banhos de isopropanol/azoto líquido. Os solventes foram secos por procedimentos normalizados (THF, *n*-hexano e éter etílico com

Na/benzofenona; CH₂Cl₂ e acetonitrilo com hidreto de cálcio), destilados sob azoto e guardados sob peneiros moleculares 4 Å (3 Å para o acetonitrilo).

Os seguintes compostos foram sintetizados como se encontra descrito na literatura: di-isopropilamideto de lítio¹³ MoO₂Br₂¹⁴, MoO₂Cl₂(THF)₂¹⁵, N,N-*p*-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazabutadieno¹⁶, [*p*-toloílo-(CH₃-DAB)]¹⁶, 4-hexil-4'-metil-2,2'-bipiridina¹³. O CH₃ReO₃ (**13**) foi gentilmente cedido pelo Doutor Fritz E. Kühn da Technischen Universität München.

6.3- Síntese e Caracterização dos Complexos e Materiais

Descreve-se seguidamente a preparação dos complexos e dos materiais e apresentam-se os dados referentes à sua caracterização.

Preparação dos complexos tipo MoO₂Cl₂L₂

O complexo MoO₂Cl₂(THF)₂ (1.37 g, 4.00 mmol) foi dissolvido em CH₂Cl₂ (20 ml) e tratado com 1 equivalente de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina ou 4-hexil-4'-metil-2,2'-bipiridina. A solução túrbida resultante foi agitada durante uma hora e o solvente removido em vácuo, o produto foi lavado com éter etílico e seco em vácuo.

MoO₂Cl₂(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) (1): Rendimento: 1.47 g (96%). Análise elementar calculada C₁₂H₁₂Cl₂MoN₂O₂: C 37.48, H 2.96, N 7.29. Análise elementar experimental: C 37.62, H 3.16, N 7.31. IV (KBr, ν / cm⁻¹): 1613 (vs), 1025 (s), 938 (vs) (Mo=O_{assim}), 907 (vs) (Mo=O_{sim}), 832 (vs), 517 (s). ¹H RMN (300 MHz, DMSO-d₆, t.a., δ ppm): 3.00 (s, 6H, CH₃), 8.18 (d, 2H, py-H), 9.11 (s, 2H, py-H), 9.68 (d, 2H, py-H). ⁹⁵Mo RMN (400 MHz, DMSO-d₆, 20 °C, δ ppm): 205.

MoO₂Cl₂(4-hexil-4'-metil-2,2'-bipiridina) (2): Rendimento: 1.65 g (91%). Análise elementar calculada C₁₇H₂₂Cl₂MoN₂O₂: C 45.05, H 4.89, N 6.18. Análise elementar experimental: C 45.07, H 4.75, N 6.07. IV (KBr, ν / cm⁻¹): 2925 (s), 1611 (vs), 1417 (s), 1026 (s), 938 (vs) (Mo=O_{assim}), 913 (vs) (Mo=O_{sim}). ¹H RMN (300 MHz, CD₂Cl₂, t.a., δ ppm): 0.90 (t, 3H, CH₃CH₂-), 1.33 (m, 6H, (CH₂)₃), 1.75 (m, 2H, CH₂), 2.60 (s, 3H, CH₃), 2.86 (m, 2H, CH₂), 7.54 (d, 2H, py-H), 8.09 (s, 2H, py-H), 9.33 (t, 2H, py-H). ¹³C RMN (75.47 MHz, CDCl₃, t.a., δ ppm): 14.4, 22.15, 22.86, 29.34, 30.49, 31.88, 36.23, 122.68 (py-C), 123.46 (py-C), 127.36 (py-C), 128.10 (py-C), 149.91 (py-C), 151.96 (py-C), 158.26 (py-C). ⁹⁵Mo RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ ppm): 201.

Preparação dos complexos tipo $\text{MoO}_2\text{Br}_2\text{L}_2$

O complexo $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{THF})_2$ (1.73 g, 4.00 mmol) foi dissolvido em CH_2Cl_2 (30 ml) e tratado com 1 equivalente de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina ou 4-hexil-4'-metil-2,2'-bipiridina. A solução turba resultante foi agitada durante uma hora, e o solvente removido em vácuo, o produto foi lavado com éter etílico e seco em vácuo.

$\text{MoO}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dimetil-2,2'-bipiridina})$ (3): Rendimento: 1.47 g (78%). Análise elementar calculada $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{MoN}_2\text{O}_2$: C 30.54, H 2.56, N 5.94. Análise elementar experimental: C 29.97, H 3.16, N 5.67. IV (KBr, ν / cm^{-1}): 1614 (vs), 1025 (s), 935 (vs) ($\text{Mo}=\text{O}_{\text{assim}}$), 905 (vs) ($\text{Mo}=\text{O}_{\text{sim}}$), 830 (s), 517 (s). ^1H RMN (300 MHz, DMSO-d_6 , t.a, δ ppm): 2.57 (s, 6H, CH_3), 7.72 (d, 2H, py-H), 8.55 (s, 2H, py-H), 8.73 (d, 2H, py-H).

$\text{MoO}_2\text{Br}_2(4\text{-hexil-4'-metil-2,2'-bipiridina})$ (4): Rendimento: 1.54 g (71%). Análise elementar calculada $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{MoN}_2\text{O}_2$: C 37.66, H 4.09, N 5.17. Análise elementar experimental: C 37.19, H 3.67, N 4.98. IV (KBr, ν / cm^{-1}): 2925 (s), 1611 (vs), 1417 (s), 1026 (s), 935 (vs) ($\text{Mo}=\text{O}_{\text{assim}}$), 906 (vs) ($\text{Mo}=\text{O}_{\text{sim}}$). ^1H RMN (300 MHz, CD_2Cl_2 , t.a., δ ppm): 0.83 (t, 3H, CH_3CH_2-), 1.28 (m, 6H, $(\text{CH}_2)_3$), 1.70 (m, 2H, CH_2), 2.54 (s, 3H, CH_3), 2.78 (m, 2H, CH_2), 7.48 (d, 2H, py-H), 8.02 (d, 2H, py-H), 9.32 (t, 2H, py-H). ^{13}C RMN (75.47 MHz, CDCl_3 , t.a., δ ppm): 14.0, 21.8, 22.5, 29.0, 30.1, 31.5, 35.9, 122.4 (py-C), 123.2 (py-C), 127.0 (py-C), 127.8 (py-C), 149.6 (py-C), 151.9 (py-C), 153.2, 157.9 (py-C). ^{95}Mo RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C, δ ppm): 251.

Preparação dos complexos tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) marcados com ^{17}O

Por recristalização de $\text{Mo}^{17}\text{O}_2\text{X}_2(\text{DMF})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) em THF isolaram-se os complexos marcados $\text{Mo}^{17}\text{O}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ e $\text{Mo}^{17}\text{O}_2\text{Br}_2(\text{THF})_2$, que foram subsequentemente usados para preparar os aductos marcados $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ (**1'-4'**) por adição de 1 equivalente do respectivo ligando L.

$\text{Mo}^{17}\text{O}_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-dimetil-2,2'-bipiridina})$ (1'): IV (KBr, ν / cm^{-1}): 938 (vs), 924 (s), 908 (vs), 897 (s), 874 (s) ($\text{Mo}=\text{O}$). ^{17}O RMN (400 MHz, DMSO-d_6 , 20 °C, δ ppm): 1005.

$\text{Mo}^{17}\text{O}_2\text{Cl}_2(4\text{-hexil-4'-metil-2,2'-bipiridina})$ (2'): IV (KBr, ν / cm^{-1}): 937 (vs), 928 (s), 913 (vs), 903 (s), 889 (m), 871 (s) ($\text{Mo}=\text{O}$). ^{17}O RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C, δ ppm): 993.

Mo¹⁷O₂Br₂(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) (3'): IV (KBr, ν / cm^{-1}): 934 (s), 922 (s), 904 (vs), 895 (s), 869 (s) (Mo=O). ¹⁷O RMN (400 MHz, DMSO, 20 °C, δ ppm): 1003.

Mo¹⁷O₂Br₂(4-hexil-4'-metil-2,2'-bipiridina) (4'): IV (KBr, ν / cm^{-1}): 934 (vs), 927 (s), 903 (vs), 871 (m) (Mo=O). ¹⁷O RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C, δ ppm): 994.

MoO₂Cl₂(N,N-*p*-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno) (5): Uma solução de MoO₂Cl₂(THF)₂ (1.03 g, 3.0 mmol) em THF (20 ml) foi tratada com N,N-*p*-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno (0.79 g, 3.0 mmol) e a mistura foi agitada vigorosamente durante 30 minutos. A solução amarela resultante foi evaporada à secura para dar o complexo como um pó microcristalino amarelo. Rendimento: 1.31 g (94%). Análise elementar calculada C₁₈H₂₀Cl₂MoN₂O₂: C 46.67; H 4.35; N 6.05; Análise elementar experimental: C 46.50; H 4.38; N 6.08. IV (KBr ν / cm^{-1}): 3021 (m), 2919 (m), 1628 (s), 1599 (s), 1504 (vs), 1436 (m), 1374 (m), 1238 (s), 1204 (m), 1139 (m), 942 (vs) (ν_{sim} Mo=O), 910 (vs) (ν_{assim} Mo=O), 863 (s), 837 (s), 809 (s), 792 (s), 772 (s), 643 (m), 504 (s), 490 (s), 384 (m), 345 (s). FT Raman ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3064 (m), 2918 (m), 1603 (m), 1206 (m), 1178 (m), 943 (m), 933 (m), 817 (s), 642 (s), 219 (m). ¹H RMN (300 MHz, CD₂Cl₂, t.a., δ ppm) 7.29–7.26 (m, 4H), 7.15–7.11 (m, 4H), 2.34 (s, 6H), 2.26 (s, 6H).

MoO₂(CH₃)₂(N,N-*p*-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno) (6): Uma solução de CH₃MgCl em THF (3 M, 2.0 ml, 6.0 mmol) foi adicionada a uma suspensão de MoO₂Cl₂(N,N-*p*-toloíl-2,3-dimetil-1,4-diazobutadieno) (5) (1.30 g, 2.8 mmol) em THF (20 ml) a –20°C (banho de isopropanol). A reacção foi deixada aquecer até à temperatura ambiente e agitada durante uma hora. A suspensão vermelho escuro foi levada à secura e foi adicionada água destilada gelada. O produto foi extraído com diclorometano e a fase orgânica seca com Na₂SO₄ anidro. Finalmente, o solvente foi removido a pressão reduzida e o resíduo vermelho foi recristalizado em CH₂Cl₂/éter etílico. Rendimento: 1.06 g (90%). Análise elementar calculada C₂₀H₂₆MoN₂O₂: C 56.87; H 6.20; N 6.63; Análise elementar experimental: C 56.72; H 6.16; N 6.58. IV (KBr, ν / cm^{-1}): 3025 (m), 2956 (m), 2915 (m), 1505 (vs), 1445 (m), 1420 (m), 1379 (s), 1232 (s), 1136 (m), 1111 (m), 987 (m), 934 (vs) (ν_{sim} Mo=O), 907 (vs) (ν_{assim} Mo=O), 859 (m), 841 (m), 812 (m), 781 (m), 712 (m), 550 (m), 526 (m), 506 (m), 486 (m). FT Raman ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3064 (m), 2920 (s), 1606 (s), 1553 (vs), 1315 (s), 1204 (s), 1176 (m), 1140 (s), 987 (s), 935 (m), 904 (s), 858 (s), 621 (s), 468

(m), 413 (s), 228 (s), 134 (s). ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 , t.a., δ ppm) 7.21 (d, 4H), 6.90 (d, 4H), 2.31 (s, 6H), 2.25 (s, 6H), 0.82 (s, 6H). ^{13}C RMN (75.47 MHz, CDCl_3 , t.a., δ ppm) 165.1, 146.8, 137.0, 129.8, 120.4, 21.1, 20.0.

Preparação de MCM-41 (7): Este material foi sintetizado a partir de um gel com a composição molar $\text{SiO}_2:0.29\text{Na}_2\text{O}:0.50\text{C}_{14}\text{TMABr}:150\text{H}_2\text{O}$. Diluíram-se em 30 ml de água 9.9 g de solução de silicato de sódio (8% Na_2O , 27% SiO_2 , Merck) e foi adicionada lentamente a uma solução de 7.48 g de $[(\text{C}_{14}\text{H}_{29})\text{NMe}_3]\text{Br}$ em 80 ml de água, que se encontrava sob agitação vigorosa. Observou-se a formação imediata de um precipitado, que foi agitado durante 30 minutos à temperatura ambiente. Em seguida ajustou-se o pH da solução de 12.0 para 10.0, com solução de ácido sulfúrico 2M, que foi adicionado gota a gota. O gel foi deixado a agitar por mais 30 minutos à temperatura ambiente, reajustando de novo o pH a 10.0. A mistura foi então colocada em autoclaves com interior em teflon e deixou-se reagir durante 2 dias a 100°C , numa estufa. O produto foi recolhido por filtração, lavado com água quente e seco ao ar a 60°C . Por fim o produto foi calcinado a 540°C durante 6 horas para remover o surfactante. Raios-X de pós ($2\theta/^\circ$, hkl em parêntesis): 2.43 (100), 4.20 (110), 4.85 (200), 6.41 (210), 7.27 (300); $a = d_{100}\sqrt{3} = 35.3 \text{ \AA}$. ^{29}Si MAS RMN (δ ppm): $-101.6 (\text{Q}^3)$, $-108.8 (\text{Q}^4)$. ^{29}Si CP/MAS RMN (δ ppm): $-91.3 (\text{Q}^2)$, $-100.3 (\text{Q}^3)$, $-109.5 (\text{Q}^4)$. Antes das reacções de funcionalização do MCM-41, toda a água adsorvida foi removida do material calcinado tendo sido aquecido a 180°C durante 2 horas em vácuo (10^{-2} Pa).

Preparação dos materiais tipo MCM-41-X (X= Cl, Br)

Uma solução de $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{THF})_2$ (1 mmol) em CH_2Cl_2 (10 ml) foi adicionada a uma suspensão de MCM-41 (7) (1.0 g) em CH_2Cl_2 (10 ml). A mistura reaccional foi então deixada a agitar à temperatura ambiente durante uma noite. Os materiais derivatizados foram isolados por filtração, lavados repetidamente com CH_2Cl_2 e secos em vácuo à temperatura ambiente durante 4 horas.

MCM-41-Cl (8): Determinação de metal: Mo 1.1%. IV (KBr, ν/cm^{-1}): 2982 (s), 2886 (s), 1230 (s), 1077 (vs), 965 (m), 917 (sh), 889 (sh), 800 (m), 573 (m), 459 (s). ^{29}Si MAS RMN (δ ppm): $-92.5 (\text{Q}^2)$, $-102.0 (\text{Q}^3)$, $-108.9 (\text{Q}^4)$. ^{29}Si CP/MAS RMN (δ ppm): $-91.3 (\text{Q}^2)$, $-100.2 (\text{Q}^3)$, $-110.0 (\text{Q}^4)$. ^{13}C CP/MAS (δ ppm): 24.7, 68.0.

MCM-41-Br (9): Determinação de metal: Mo 0.5%. IV (KBr, ν / cm^{-1}): 2979 (s), 2894 (s), 1226 (s), 1071 (vs), 956 (m), 918 (sh), 891 (sh), 802 (m), 567 (m), 453 (s). ^{29}Si MAS RMN (δ ppm): -101.6 (Q^3), -109.2 (Q^4). ^{29}Si CP/MAS RMN (δ ppm): -91.3 (Q^2), -100.3 (Q^3), -107.2 (Q^4). ^{13}C CP/MAS (δ ppm): 24.9, 67.6.

Preparação dos materiais MCM-41-X-NEt₃ (X= Cl, Br)

Uma solução de $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{THF})_2$ (1 mmol) em CH_2Cl_2 (10 ml) foi adicionada a uma suspensão de MCM-41 (1.0 g) (7) em CH_2Cl_2 (10 ml). Adicionou-se de seguida trietilamina destilada de fresco (0.3 ml, 1.8 mmol), gota a gota durante 30 minutos. A mistura reaccional foi deixada a agitar à temperatura ambiente durante uma noite. Os materiais derivatizados foram isolados por filtração, lavados repetidamente com CH_2Cl_2 e secos em vácuo à temperatura ambiente durante 4 horas.

MCM-41-Cl-NEt₃ (10): Determinação de metal: Mo 4.0%. IV (KBr, ν / cm^{-1}): 2990 (m), 2793 (m), 2730 (m), 2693 (m), 2494 (m), 1474 (m), 1398 (m), 1385 (s), 1233 (s), 1080 (vs), 949 (m), 918 (sh), 885 (sh), 804 (m), 577 (m), 459 (s). ^{29}Si MAS RMN (δ ppm): -102.6 (Q^3), -108.6 (Q^4). ^{29}Si CP/MAS RMN (δ ppm): -91.3 (Q^2), -102.4 (Q^3), -108.5 (Q^4). ^{13}C CP/MAS (δ ppm): 7.6, 46.6.

MCM-41-Br-NEt₃ (11): Determinação de metal: Mo 3.9%. IV (KBr, ν / cm^{-1}): 2986 (m), 2787 (m), 2726 (m), 2689 (m), 2490 (m), 1475 (m), 1398 (m), 1385 (s), 1079 (vs), 965 (s), 945 (m), 919 (sh), 803 (s), 566 (m), 449 (s). ^{29}Si MAS RMN (δ ppm): -100.3 (Q^3), -108.0 (Q^4). ^{29}Si CP/MAS RMN (δ ppm): -94.5 (Q^2), -102.0 (Q^3), -107.7 (Q^4). ^{13}C CP/MAS (δ ppm): 7.6, 46.9.

ReO₃(CH₃)(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) (12): O complexo ReO₃(CH₃) (13) (0.36g, 1.44 mmol) foi dissolvido em CH_2Cl_2 (10 ml) e tratado com 1 equivalente de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina. A solução túrbida resultante foi agitada durante 2 horas. O solvente foi removido em vácuo, e o produto lavado com éter etílico e seco em vácuo. FT-Raman ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3067 (m), 2921 (m), 1614 (s), 1556 (s), 1489 (m), 1418 (m), 1376 (s), 1319 (s), 1176 (m), 1029 (s), 937 (vs), 912 (s), 846 (m), 833 (m), 742 (m), 668 (s), 555 (m), 474 (s), 355 (m), 343 (m), 316 (s), 271 (m), 243 (m), 196 (m), 157 (m) cm^{-1} . ^{13}C CP/MAS RMN (δ ppm): 154.7, 153.2, 149.4, 145.0, 126.8, 122.5 (todos py-C), 27.3 (Re-CH₃), 22.8, 20.8 (py-CH₃).

4-(*n*-butil)-4'-metil-2,2'-bipiridina (14): A uma solução de THF (15 ml) contendo 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (0.5 g, 2.7 mmol) foi adicionada uma solução de diisopropilamido de lítio (2.7 mmol) em THF. Ao fim de 2 horas a solução laranja-acastanhada foi arrefecida a -20°C e foi adicionado $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (0.25 ml). Passadas 2 horas a mistura reaccional de cor verde foi tratada com água gelada. A fase orgânica foi separada e seca com Na_2SO_4 o solvente foi evaporado sob vácuo, e o sólido incolor obtido foi recristalizado de éter etílico¹¹. Rendimento: 0.55 g (89%). Análise elementar calculada $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2$: C 79.61, H 8.02, N 12.38. Análise elementar experimental: C 79.48, H 7.98, N 12.18. IV (KBr, ν / cm^{-1}): 2957 (m), 2925 (s), 2870 (m), 1596 (s), 1553 (m), 1460 (s), 1376 (m), 1104 (m), 1023 (m), 992 (m), 824 (s), 799 (m), 670 (m), 515 (m). FT-Raman ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3054 (s), 2920 (s), 2873 (sh), 1607 (s), 1561 (s), 1487 (s), 1442 (m), 1379 (s), 1315 (m), 1290 (m), 1237 (m), 1159 (s), 1110 (s), 997 (s), 737 (m), 525 (m), 344 (s), 237 (m). ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 , t.a., δ ppm) 8.47 (t, 2H, py-H), 8.15 (s, 2H, py-H), 7.05 (d, 2H, py-H), 2.62 (t, 2H, py- CH_2), 2.36 (s, 3H, py- CH_3), 1.60 (m, 2H, CH_2), 1.29 (m, 2H, CH_2), 0.86 (t, 3H, CH_3). ^{13}C RMN (75.47 MHz, CDCl_3 , t.a., δ ppm) 156.0, 152.9, 148.9, 124.6, 123.9, 122.0, 121.3 (todos py-C), 35.2 (py- CH_2), 32.5 (py- CH_2CH_2), 22.4 (CH_3CH_2), 21.2 (py- CH_3), 13.9 (CH_3CH_2).

$\text{ReO}_3(\text{CH}_3)(4-(n\text{-butil})-4'\text{-metil-2,2'-bipiridina})$ (15): Uma solução de $\text{ReO}_3(\text{CH}_3)$ (13) (0.56 g, 2.25 mmol) em CH_2Cl_2 (5 ml) foi tratada com 1 equivalente de 4-(*n*-butil)-4'-metil-2,2'-bipiridina (14). A solução amarela resultante foi agitada durante 1 hora à temperatura ambiente. O solvente foi evaporado e o produto lavado com hexano e seco em vácuo. Rendimento: 1.02 g (95 %). Análise elementar calculada $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3\text{Re}$: C 40.41, H 4.45, N 5.89. Análise elementar experimental: C 40.36, H 4.41, N 5.73. IV (KBr, ν / cm^{-1}): 3122 (m), 3065 (m), 3030 (m), 2953 (s), 2923 (s), 2860 (m), 1615 (vs), 1555 (s), 1492 (s), 1466 (m), 1419 (s), 1375 (m), 1310 (s), 1243 (m), 1030 (s), 940 (vs) (Re=O), 918 (vs) (Re=O), 848 (vs), 831 (vs), 737 (s), 555 (m) (Re-C), 540 (m), 524 (m), 480 (m), 424 (m), 358 (s). FT-Raman ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3070 (m), 2921 (s), 1615 (s), 1555 (s), 1495 (m), 1423 (m), 1325 (s), 1171 (m), 1030 (s), 937 (vs), 916 (m), 848 (m), 743 (m), 667 (s), 555 (s), 481 (s), 352 (m), 316 (s), 265 (m), 195 (m). ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 , t.a., δ ppm): 8.92 (m, 2H, py-H), 8.09 (d, 2H, py-H), 7.38 (d, 2H, py-H), 2.81 (t, 2H, py- CH_2), 2.58 (s, 3H, py- CH_3), 1.72 (m, 2H, CH_2), 1.43 (m, 2H, CH_2), 1.09 (s, 3H, Re- CH_3), 0.98 (t, 3H, CH_3). ^{13}C RMN (75.47 MHz, CDCl_3 , t.a., δ ppm): 156.7, 151.9, 150.2, 148.9, 127.2, 126.5,

123.8, 123.1 (todos py-C), 35.4 (py-CH₂), 32.3 (py-CH₂CH₂), 27.0 (Re-CH₃), 22.3 (CH₃CH₂), 21.6 (py-CH₃), 13.8 (CH₃CH₂). ¹³C CP MAS RMN (δ ppm): 158.1, 153.3, 150.3, 148.0, 146.9, 128.7, 127.9, 125.2 (todos py-C), 36.3 (py-CH₂), 33.5 (py-CH₂CH₂), 27.4 (Re-CH₃), 24.4 (CH₃CH₂), 21.1 (py-CH₃), 13.8 (CH₃CH₂).

MCM-41-R (16): O MCM-41 (7) foi tratado com um excesso de solução de cloropropiltrimetoxissilano (2.0 ml) em 30 ml de tolueno e a mistura foi deixada a agitar em refluxo durante 24 horas. A solução foi filtrada e o sólido lavado 6 vezes com alíquotas de 30 ml de diclorometano. Por fim foi seco em vácuo à temperatura ambiente durante 4 horas. Análise elementar experimental: C 8.41; H 1.88; Cl 5.86, Si 36.05. IV (KBr, ν / cm^{-1}): 3008 (s), 2958 (m), 2850 (m), 1465 (m), 1238 (s), 1192 (s), 1085 (vs), 914 (m), 814 (s), 697 (m), 644 (sh), 573 (m), 458 (s). ²⁹Si MAS RMN (δ ppm): -109.2 (Q⁴), -58.8 (T²), -50.1 (T¹). ²⁹Si CP/MAS RMN (δ ppm): -109.2 (Q⁴), -68.1 (T³), -58.7 (T²), -49.8 (T¹). ¹³C CP/MAS (δ ppm): 49.3, 45.8, 25.9, 8.4.

MCM-41-R-Bipy (17): A uma solução de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (1.5 g, 8.16 mmol) em THF (40 ml) adicionou-se di-isopropilamido de lítio (8 mmol) em THF (5 ml). Após 2 horas de agitação a solução laranja acastanhada foi arrefecida a -20°C e 2 g de MCM-41-R (16) foram adicionadas. Ao fim de 72 horas a mistura reaccional foi tratada com água gelada. A solução foi filtrada e o sólido rosa pálido foi lavado 3 vezes com alíquotas de 15 ml de etanol, 3 vezes com alíquotas de 15 ml de éter etílico e seco em vácuo à temperatura ambiente durante 4 horas. Análise elementar experimental: C 13.80; H 2.91; N 0.81; Cl 3.80; Si 32.6. IV (KBr, ν / cm^{-1}): 3455 (s), 2938 (m), 1637 (s), 1598 (m), 1554 (m), 1460 (m), 1438 (m), 1408 (m), 1383 (m), 1080 (vs), 954 (s), 866 (m), 799 (s), 689 (m), 554 (sh), 458 (s). ²⁹Si MAS RMN (δ ppm): -108.9 (Q⁴), -100.2 (Q³), -96.0 (Q²), -68.5 (T³), -58.7 (T²), -50.1 (T¹). ²⁹Si CP/MAS RMN (δ ppm): -110.0 (Q⁴), -102.0 (Q³), -67.7 (T³), -59.4 (T²). ¹³C CP/MAS (δ ppm): 155.5, 148.8, 123.2, 48.6, 45.7, 34.4, 25.8, 20.7, 8.5.

MCM-41-R-Bipy-Mo (18): Uma suspensão de MCM-41-R-Bipy (17) (0.5 g) em CH₂Cl₂ (5 ml) foi tratada com uma solução de MoO₂Cl₂(THF)₂ (0.3 g, 0.87 mmol) em CH₂Cl₂ (30 ml). A mistura reaccional ficou em agitação à temperatura ambiente durante 24 horas. A solução foi filtrada e o sólido azul claro lavado 4 vezes com alíquotas de 20 ml de CH₂Cl₂. Por fim secou-se em vácuo à temperatura ambiente durante 4 horas. Análise elementar

experimental: C 11.51; H 2.79; N 0.68; Cl 9.06; Mo 8.3; Si 26.8. IV(KBr, ν / cm^{-1}): 2944 (m), 1624 (s), 1559 (m), 1490 (m), 1419 (m), 1231 (s), 1080 (vs), 941 (m), 911 (m), 801 (m), 693 (m), 565 (m), 462 (s). ^{29}Si MAS RMN (δ ppm): -110.1 (Q^4), -102.4 (Q^3), -93.14 (Q^2), -67.2 (T^3), -58.5 (T^2). ^{29}Si CP/MAS RMN (δ ppm): -109.8 (Q^4), -101.4 (Q^3), -67.5 (T^3), -58.3 (T^2). ^{13}C CP/MAS (δ ppm): 150.1, 123.3 (todos py-C), 47.6 [$\text{Si}(\text{OMe})_n\text{CH}_2\text{R}$ e $-\text{CH}_2\text{Cl}$], 35.4 (py- CH_2CH_2-), 25.0 ($\equiv\text{SiCH}_2\text{CH}_2-$ e $\text{Re}-\text{CH}_3$), 22.2 (py- CH_3), 9.6 ($\equiv\text{SiCH}_2-$).

MCM-41-R-Bipy-Re (19): Uma suspensão de MCM-41-R-Bipy (17) (0.5 g) em CH_2Cl_2 (5 ml) foi tratada com uma solução de MTO (230 mg, 0.92 mmol) em CH_2Cl_2 (10 ml). A mistura reaccional foi agitada à temperatura ambiente durante 24 horas. A solução foi filtrada e o pó amarelo pálido, foi lavado repetidamente com CH_2Cl_2 (4 x 20 ml), e depois seco em vácuo à temperatura ambiente durante 4 horas. Análise elementar experimental: C 11.80, H 2.40, N 0.83, Cl 3.34, Re 10.24, Si 27.7. IV (KBr, ν / cm^{-1}): 2938 (s), 1559 (s), 1438 (s), 1384 (s), 1233 (sh), 1067 (vs), 961 (s), 921 (vs), 913 (vs), 801 (s), 550 (sh), 465 (vs). FT-Raman ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3069 (s), 2913 (m), 1611 (m), 1556 (m), 1484 (s), 1442 (s), 1317 (m), 1031 (m), 997 (m), 941 (m), 918 (s), 733 (s), 474 (s), 237 (s). ^{29}Si MAS RMN (δ ppm) -109.8 (Q^4), -102.0 (Q^3), -66.6 (T^3), -58.57 (T^2). ^{29}Si CP/MAS RMN (δ ppm) -109.8 (Q^4), -101.7 (Q^3), -66.7 (T^3), -58.7 (T^2). ^{13}C CP/MAS RMN (δ ppm) 155.0, 149.3, 125.7 (todos py-C), 46.1 [$\text{Si}(\text{OMe})_n\text{CH}_2\text{R}$ e $-\text{CH}_2\text{Cl}$], 35.0 (py- CH_2CH_2-), 26.0 ($\equiv\text{SiCH}_2\text{CH}_2-$ e $\text{Re}-\text{CH}_3$), 21.8 (py- CH_3), 9.6 ($\equiv\text{SiCH}_2-$).

Preparação de MCM-48 (20): Este material foi sintetizado a partir de um gel de composição $\text{SiO}_2:0.26\text{Na}_2\text{O}:60\text{H}_2\text{O}:0.8\text{C}_{16}\text{TMABr}$. Uma solução de tetraetilortossilicato (17.36 g, 0.083 mol) em H_2O (30 ml) foi adicionada lentamente a uma solução de $[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{Me})_3]\text{Br}$ (24.05 g, 0.066 mol) em H_2O (40 ml) que se encontrava sob agitação vigorosa. Uma solução de NaOH (1.76 g, 0.044 mol) em água (20 ml) foi então adicionada e a mistura resultante foi agitada durante 30 minutos. Ao fim deste tempo a mistura foi colocada em autoclaves com recipientes em teflon e deixados durante dois dias a 110°C na estufa. O sólido recuperado por filtração, foi lavado com água quente e colocado a secar ao ar a 30°C . Por fim foi calcinado a 540°C durante 6 horas para remover todo o surfactante moldante. Raios-X de pós ($2\theta / ^\circ$, hkl em parêntesis): 3.03 (211), 3.48 (220), 4.58 (321),

4.89 (400), 5.51 (420), 5.68 (332); $a = d_{211}\sqrt{6} = 71.2 \text{ \AA}$. ^{29}Si MAS RMN (δ ppm): -101.0 (Q^3), -108.8 (Q^4). ^{29}Si CP/MAS RMN (δ ppm): -91.4 (Q^2), -101.3 (Q^3), -109.4 (Q^4). Antes das reacções de funcionalização do MCM-48, toda a água adsorvida foi removida do material calcinado tendo sido aquecido a 180°C durante 2 horas em vácuo (10^{-2} Pa).

Ph-DAB-(CH₂)₃Si(OEt)₃ (21) : A uma solução de (3-aminopropil)triethoxissilano (2.85 g, 12.9 mmol) em THF (10 ml) adicionou-se uma solução de dibenzoílo (1.35 g, 6.4 mmol) em THF, peneiros moleculares (4 Å, 1.6 mm granulado, 0.6 g) e uma quantidade catalítica de ZnCl₂. Após 12 horas a 50°C a solução foi filtrada, o resíduo lavado com THF e o filtrado evaporado em vácuo originando um óleo amarelo pálido. Rendimento: 3.98 g (85 %). Análise elementar calculada C₃₂H₅₂N₂Si₂O₆: C 62.30, H 8.50, N 4.54. Análise elementar experimental: C 62.00, H 8.41, N 4.28. IV (KBr, ν / cm^{-1}): 3062 (m), 2973 (vs), 2926 (vs), 2885 (vs), 1674 (vs), 1626 (s), 1595 (s), 1579 (s), 1448 (s), 1390 (s), 1318 (m), 1294 (m), 1281 (m), 1220 (s), 1166 (vs), 1102 (vs), 1062 (vs), 957 (vs), 792 (s), 776 (s), 724 (m), 696 (s), 623 (m). ^1H RMN (300.13 MHz, CDCl₃, t.a., δ ppm): 0.60–0.68 (m, 4H, SiCH₂), 1.15–1.24 (m, 18H, OCH₂CH₃), 1.76–1.86 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂), 3.40–3.44 (t, 4H, NCH₂), 3.73–3.84 (m, 12H, OCH₂CH₃), 7.32–7.50 (m, 5H, Ph), 7.57–7.75 (m, 3H, Ph), 7.88–7.93 (m, 2H, Ph). ^{13}C RMN (75.47 MHz, CDCl₃, t.a., δ ppm): 8.0 (SiCH₂), 18.3 (OCH₂CH₃), 24.3 (CH₂CH₂CH₂), 56.4 (CH₂N=C), 58.1 (OCH₂CH₃), 127.2, 128.6, 129.1 (Ph), 166.3 (CH₂N=C). ^{29}Si RMN (59.62 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): $\delta = -52.90$.

Ph-DAB-(CH₂)₃Si(OMe)₃ (22): A uma solução de (3-aminopropil)trimethoxissilano (2.57 g, 14.3 mmol) em THF (10 ml) adicionou-se uma solução de dibenzoílo (1.37 g, 6.5 mmol) em THF, peneiros moleculares (4 Å, 1.6 mm granulado, 0.6 g) e uma quantidade catalítica de ZnCl₂. Após 12 horas a 50°C a solução foi filtrada, o resíduo lavado com THF e o filtrado evaporado em vácuo originando um óleo amarelo pálido. Rendimento: 2.73 g (80%). Análise elementar calculada C₂₆H₄₀N₂Si₂O₆: C, 58.61; H, 7.57; N, 5.26. Análise elementar experimental: C, 58.42; H, 7.48; N, 5.19. IV (KBr, ν / cm^{-1}): 3065 (m), 2940 (vs), 2840 (vs), 1674 (vs), 1626 (s), 1595 (s), 1579 (s), 1448 (s), 1411 (m), 1344 (m), 1319 (m), 1281 (m), 1220 (s), 1192 (vs), 1102 (vs), 898 (m), 867 (m), 819 (vs), 724 (s), 697 (s), 623 (m). FT Raman ($\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$): 3065 (s), 2920 (m), 2842 (m), 1649 (m), 1595 (vs), 1450 (m), 1025 (s), 1000 (s), 930 (m), 616 (m). ^1H RMN (300 MHz, CDCl₃, t.a., δ ppm): 0.55–

0.65 (m, 4H, SiCH₂), 1.72–1.80 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂), 3.33–3.39 (t, 4H, NCH₂), 3.44–3.46 (m, 18H, OCH₃), 7.26–7.45 (m, 5H, Ph), 7.52–7.65 (m, 3H, Ph), 7.81–7.85 (m, 2H, Ph). ¹³C RMN (75.47 MHz, CDCl₃, t.a., δ ppm): 8.0 (SiCH₂), 24.0 (CH₂CH₂CH₂), 50.5 (OCH₃), 56.2 (CH₂N=C), 127.2, 128.6, 129.2, 130.8, 134.6 (Ph), 166.5 (CH₂N=C). ²⁹Si RMN (59.62 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ ppm): –50.3. ²⁹Si MAS RMN (δ ppm): –50.3.

Ph-DAB-(CH₂)₂CH₃ (23): A uma solução de propilamina (3.0 g, 51 mmol) em THF (5 ml) adicionou-se uma solução de dibenzoílo (4.77 g, 23 mmol) em THF (10 ml), peneiros moleculares (4 Å, 1.6 mm granulado, 0.6 g) e uma quantidade catalítica de ZnCl₂. Após 12 h a 50 °C a solução foi filtrada, e o resíduo foi lavado com THF e o filtrado evaporado em vácuo originando um sólido branco. Rendimento: 4.9 g (73%). IV (KBr, ν / cm⁻¹): 3065 (m), 3030 (m), 2959 (s), 1660 (vs), 1630 (s), 1578 (s), 1447 (s), 1317 (s), 1279 (s), 1221 (vs), 1176 (s), 1073 (m), 1062 (m), 1029 (m), 985 (s), 945 (m), 929 (s), 912 (s), 870 (m), 844 (m), 796 (m), 778 (s), 722 (vs), 709 (vs), 696 (vs), 634 (vs), 486 (s). FT Raman (ν_{max} / cm⁻¹): 3067 (vs), 2877 (m), 1659 (s), 1630 (s), 1595 (vs), 1280 (m), 1223 (m), 1021 (m), 1002 (s), 987 (m), 617 (m). ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃, t.a., δ ppm): 0.93 (t, 6H, CH₃), 1.68–1.80 (m, 4H, CH₃CH₂), 3.42 (t, 4H, NCH₂), 7.34–7.52 (m, 5H, Ph), 7.60–7.74 (m, 3H, Ph), 7.91–7.95 (m, 2H, Ph). ¹³C RMN (75.47 MHz, CDCl₃, t.a., δ ppm): 11.8 (CH₃), 24.2 (CH₂CH₂), 55.6 (CH₂N=C), 127.2, 128.6, 129.2, 130.7, 134.6 (Ph), 166.3 (CH₂N=C).

Preparação dos complexos do tipo MoO₂Cl₂L

Uma solução de MoO₂Cl₂(THF)₂ (0.25 g, 0.75 mmol) em THF (10 ml) foi tratada com 1 equivalente do ligando Ph-DAB-(CH₂)₂R (R= -CH₂Si(OEt)₃ (**21**), -CH₂Si(OMe)₃ (**22**), CH₃ (**23**)) em THF (5 ml). A solução turva resultante foi agitada por mais 30 minutos à temperatura ambiente. O solvente foi evaporado, e o produto sólido obtido foi lavado com hexano e seco em vácuo.

MoO₂Cl₂[Ph-DAB-(CH₂)₃Si(OEt)₃] (24): Rendimento: 0.47 g (76 %). Análise elementar calculada C₃₂H₅₂N₂Si₂O₈MoCl₂: C 46.99, H 6.65, N 3.42. Análise elementar experimental: C 46.56, H 6.29, N 3.38. IV (KBr, ν / cm⁻¹): 2973 (s), 1681 (s), 1674 (vs), 1594 (s), 1491 (m), 1449 (s), 1306 (m), 1230 (m), 1077 (vs), 1047 (vs), 984 (s), 943 (vs), 915 (vs), 879 (s), 774 (m), 703 (m), 684 (m), 643 (m). ¹³C CP MAS RMN (δ ppm): 9.6 (SiCH₂), 18.3 (OCH₂CH₃), 21.7 (CH₂CH₂CH₂), 55.0 (CH₂N=C), 58.4 (OCH₂CH₃), 128.8 (Ph), 167.5 (CH₂N=C). ²⁹Si MAS RMN (δ ppm): –54.4.

MoO₂Cl₂[Ph-DAB-(CH₂)₃Si(OMe)₃] (25): Rendimento: 0.39 g (73%). Análise elementar calculada C₂₆H₄₀N₂Si₂O₈MoCl₂: C 42.68; H 5.51; N 3.83. Análise elementar experimental: C, 42.40; H, 5.43; N, 3.68. IV (KBr, ν / cm⁻¹): 2940 (s), 1677 (vs), 1594 (s), 1492 (s), 1448 (s), 1213 (s), 1074 (vs), 1029 (vs), 954 (s), 914 (vs), 796 (m), 775 (m), 705 (s), 642 (m), 490 (m). FT-Raman (ν_{max} / cm⁻¹): 3064 (m), 2926 (m), 2885 (m), 1596 (s), 1288 (s), 1029 (s), 1000 (m), 941 (s), 615 (s), 177 (s). ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃, t.a., δ ppm): 0.57–0.83 (m, 4H, SiCH₂), 1.76–1.84 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂), 3.37–3.54 (m, 22H, NCH₂ e OCH₃), 7.35–7.62 (m, 6H, Ph), 7.82–7.92 (m, 4H, Ph). ¹³C RMN (75.47 MHz, CDCl₃, t.a., δ ppm): 9.5 (SiCH₂), 29.7 (CH₂CH₂CH₂), 50.9 (OCH₃), 55.0 (CH₂N=C), 129.0, 129.9, 133.0, 134.9 (Ph), 166.5 (CH₂N=C). ¹³C CP MAS RMN (δ ppm): 9.1 (SiCH₂), 21.6 (CH₂CH₂CH₂), 50.1 (OCH₃), 57.5 (CH₂N=C), 128.6 (Ph), 168.0 (CH₂N=C). ²⁹Si MAS RMN (δ ppm): -51.3.

MoO₂Cl₂[Ph-DAB-(CH₂)₂CH₃] (26): Rendimento: 0.32 g (88%). IV (KBr, ν / cm⁻¹): 3063 (m), 2970 (s), 1678 (vs), 1593 (s), 1580 (s), 1450 (s), 1323 (s), 1254 (s), 1213 (s), 1176 (s), 1098 (s), 1046 (m), 998 (m), 954 (s), 915 (s), 875 (s), 775 (s), 721 (s), 683 (s), 644 (s), 572 (m). ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃, t.a., δ ppm): 0.95 (t, 6H, CH₃), 1.87–1.92 (m, 4H, CH₃CH₂), 3.96 (t, 4H, NCH₂), 7.48–7.68 (m, 5H, Ph), 7.69–7.95 (m, 3H, Ph), 8.22–8.25 (m, 2H, Ph). ¹³C RMN (75.47 MHz, CDCl₃, t.a., δ ppm): 11.1 (CH₃), 22.4 (CH₂CH₂), 53.0 (CH₂N=C), 126.0, 129.0, 129.8, 130.3, 134.9 (Ph), 175.7 (CH₂N=C).

Preparação dos Materiais

MCM-41-Mo (27): Uma solução de MoO₂Cl₂(Ph-DAB-(CH₂)₃Si(OEt)₃) (24) (0.40 g, 0.49 mmol) em CH₂Cl₂ (10 ml) foi adicionada a uma suspensão de MCM-41 (1.0 g) em CH₂Cl₂ (15 ml) e a mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 24 horas. Em seguida a solução foi filtrada e o pó azul claro foi lavado repetidamente com CH₂Cl₂ (4 × 20 ml). Por fim foi seco à temperatura ambiente durante 4 horas em vácuo. Análise elementar experimental: C 8.50, N 0.49, H 0.90, Mo 3.3. IV (KBr, ν / cm⁻¹): 1633 (m), 1596 (s), 1450 (m), 1384 (s), 1230 (sh), 1078 (vs), 954 (m), 914 (sh), 798 (m), 568 (m), 455 (s). ¹³C CP/MAS RMN (δ ppm): 8.7, 15.6, 21.1, 53.2, 58.8, 128.7, 131.7, 136.6, 137.9. ²⁹Si CP/MAS RMN (δ ppm): -50.4 (T¹), -56.2 (T²), -102.6 (Q³), -108.0 (Q⁴). ²⁹Si MAS RMN (δ ppm): -54.2 (T²), -101.6 (Q³), -109.0 (Q⁴).

MCM-41-L-Me₃SiCl (28): Uma solução de Ph-DAB-(CH₂)₃Si(OEt)₃ (**21**) (0.66 g, 1.07 mmol) em tolueno (5 ml) foi adicionada a uma suspensão de MCM-41 (**7**) (1.0 g) em tolueno (10 ml) e a mistura foi agitada durante 9 horas a 100°C. Depois de arrefecer até à temperatura ambiente, adicionou-se, Me₃SiCl (5 ml) e a mistura ficou em agitação durante 24 horas. Por fim a solução foi filtrada e o sólido lavado duas vezes com acetona (2 × 20 ml), duas vezes com CH₂Cl₂ (2 × 15 ml), e seco em vácuo a 100°C durante 4 horas. Análise elementar experimental: C 16.24, N 1.34, H 2.33. FT-Raman (ν_{\max} / cm⁻¹): 3069 (m), 2961 (m), 2904 (s), 1600 (s), 1552 (s), 1452 (m), 1415 (s), 1028 (s), 1001 (s), 617 (m). ¹³C CP/MAS RMN (δ ppm): -0.5 (Me₃SiO-), 8.4 (SiCH₂), 16.4, 20.8, 24.9, 57.8, 127.6 (Ph-C). ²⁹Si MAS RMN (δ ppm): 14.5 (Me₃SiO-, bd), -53.8 (T¹), -109.5 (Q⁴). ²⁹Si CP/MAS RMN (δ ppm): 13.8 (Me₃SiO-), -54.0 (T¹), -58.5 (T²), -67.5 (T³), -102.0 (Q³), -108.8 (Q⁴).

MCM-41-L-Me₃SiCl-Mo (29): Uma solução de MoO₂Cl₂(THF)₂ (0.52 g, 1.5 mmol) em CH₂Cl₂ (5 ml) foi adicionada a uma suspensão de MCM-41-L-Me₃SiCl (**28**) (1.0 g) em CH₂Cl₂ (10 ml) e a mistura ficou em agitação durante uma noite à temperatura ambiente. A solução foi filtrada e o sólido lavado com CH₂Cl₂ (4 × 20 ml), e seco a vácuo à temperatura ambiente durante 4 horas. Análise elementar experimental: C 10.94, N 1.25, H 2.63, Mo 1.0. FT-Raman (ν_{\max} / cm⁻¹): 3069 (m), 2962 (m), 2904 (s), 1602 (m), 1001 (m). ¹³C CP/MAS RMN (δ ppm): -0.3 (Me₃SiO-), 9.3 (SiCH₂), 20.8, 25.0, 57.9, 128.5 (Ph-C). ²⁹Si MAS RMN (δ ppm): 14.6 (Me₃SiO-), -55.0 (T²), -110.0 (Q⁴). ²⁹Si CP/MAS RMN (δ ppm): 14.4 (Me₃SiO-), -54.0 (T¹), -58.0 (T²), -67.5 (T³), -108.9 (Q⁴).

MCM-48-L-Me₃SiCl (30): Uma solução de Ph-DAB-(CH₂)₃Si(OEt)₃ (**24**) (0.71 g, 1.15 mmol) em tolueno (5 ml) foi adicionada a uma suspensão de MCM-48 (1.15 g) em tolueno (10 ml) e a mistura foi agitada durante 9 horas a 100°C. Depois de arrefecida à temperatura ambiente, foi adicionado o Me₃SiCl (5 ml) e a mistura ficou a agitar à temperatura ambiente durante 24 horas. A solução foi filtrada e o sólido lavado duas vezes com acetona (2 × 20 ml), duas vezes com CH₂Cl₂ (2 × 15 ml), e por fim foi seco em vácuo durante 4 horas a 100 °C. Análise elementar experimental: C 13.38, N 1.30, H 2.33. FT-Raman (ν_{\max} / cm⁻¹): 3068 (s), 2971 (m), 2932 (s), 2901 (s), 1599 (s), 1550 (s), 1452 (m), 1414 (s), 1028 (s), 1001 (s), 617 (m). ¹³C CP/MAS RMN (δ ppm): -0.3 (Me₃SiO-), 9.3 (SiCH₂), 17.0,

20.8, 58.9, 128.2 (Ph-C). ^{29}Si MAS RMN (δ ppm): -109.6 (Q^4). ^{29}Si CP/MAS RMN (δ ppm): 13.9 ($\text{Me}_3\text{SiO}-$), -50.0 (T^1), -58.4 (T^2), -67.5 (T^3), -101.9 (Q^3), -109.4 (Q^4).

MCM-48-L- $\text{Me}_3\text{SiCl-Mo}$ (31): Uma solução de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ (0.52 g, 1.5 mmol) em CH_2Cl_2 (5 ml) foi adicionada a uma suspensão do material MCM-48-L- Me_3SiCl (30) (1.0 g) em CH_2Cl_2 (10 ml) e a mistura ficou em gitação durante uma noite à temperatura ambiente. A solução foi filtrada e o sólido lavado com CH_2Cl_2 (4×20 ml), e seco em vácuo à temperatura ambiente durante 4 horas. Análise elementar experimental: C 10.94, N 1.30, H 2.63, Mo 1.4. FT-Raman ($\nu_{\text{max}} / \text{cm}^{-1}$): 3066 (m), 2962 (m), 2903 (s), 1598 (m), 1001 (m). ^{13}C CP/MAS RMN (δ ppm): 0.7 ($\text{Me}_3\text{SiO}-$), 8.7 (SiCH_2), 17.5, 20.7, 58.9, 128.7 (Ph-C), 184.4. ^{29}Si MAS RMN (δ ppm): 14.8 ($\text{Me}_3\text{SiO}-$), -55.0 (T^1), -108.7 (Q^4). ^{29}Si CP/MAS RMN (δ ppm): 14.7 ($\text{Me}_3\text{SiO}-$), -54.7 (T^1), -59.4 (T^2), -67.5 (T^3), -108.7 (Q^4).

MCM-48-Mo (32): Uma solução de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph-DAB}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3)$ (25) (0.28 g, 0.38 mmol) em CH_2Cl_2 (10 ml) foi adicionada a uma suspensão de MCM-48 (20) (0.8 g) em CH_2Cl_2 (10 ml) a mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 24 horas. A solução foi filtrada e o pó azul claro foi lavado repetidamente com CH_2Cl_2 (4×20 ml), em seguida foi seco em vácuo à temperatura ambiente durante 4 horas. Análise elementar experimental : C 9.46; N 0.84; H 0.85; Mo 4.8. IV (KBr, ν / cm^{-1}): 1641 (m), 1594 (m), 1448 (m), 1263 (s), 1076 (vs), 802 (s), 703 (m), 644 (m). ^{13}C CP/MAS RMN (δ ppm): 9.8, 21.4, 48.4, 58.0, 129.4, 169.0. ^{29}Si MAS RMN (δ ppm): -106.8 (Q^3 , Q^4). ^{29}Si CP/MAS RMN (δ ppm): -50.0 (T^1), -57.5 (T^2), -106.1 (Q^3 , Q^4).

6.4- Bibliografia

1. E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, Cradock S., *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, 2nd Ed., Blackwell Scientific Publ., Oxford, (1991).
2. R. Jenkins, R. L. Snyder, *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*, Vol. 138, Ed. J. D. Winefordner, John Wiley and Sons, New York, (1996).
3. J. L. Figueiredo, Ramôa F. Ribeiro, *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1989).
4. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd Ed., Academic Press, London, (1982).

5. J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practices of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, (1997).
6. J. J. C. Teixeira-Dias, *Espectroscopia Molecular: Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, (1986).
7. *Handbook of Vibrational Spectroscopy: Theory and Instrumentation*, vol. **1**, Ed. por J. M. Chalmers e P. R. Griffiths, John Wiley & Sons, Chichester, (2002).
8. *Solid State RMN: Basic Principles and Progress*, Vol **30** e **31**, Ed. por P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, (1994).
9. V. M. S. Gil, C. F. G. C. Geraldes, *Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, (1987).
10. B. K. Teo, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, N. York, Tokyo (1986).
11. N. Binsted, EXCURV98, CCLRC Daresbury Laboratory computer programme, (1998).
12. (a) S.J. Gurman, N. Binsted, I. Ross, *J. Phys. C*, **17**, 143 (1984); (b) S.J. Gurman, N. Binsted, I. Ross, *J. Phys. C*, **19**, 1845 (1986).
13. D. K. Ellison and R. T. Iwamoto, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 31 (1983).
14. R. Colton, I. B. Tomkins, *Aust. J. Chem.*, **18**, 447 (1965).
15. W. M. Carmichael, D. A. Edwards, G. W. A. Fowles, P. R. Marshall, *Inorg. Chim. Acta*, **1**, 93 (1967).
16. C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. Quirke, *J. Phys. Chem.*, **97**, 4786 (1993).